

5-Hydroksimetyylifurfuraalin valmistus biomassasta heterogeenisten katalyyttien avulla

Jatta Lehtinen

Pro Gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2021

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	3
2. 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN VALMISTUS BIOMASSASTA.....	4
2.1. Biomassan konversiossa tapahtuvat reaktiot.....	6
2.2. Konversioreaktioissa käytetyt katalyytit.....	9
2.3. Konversioreaktioissa käytetyt liuottimet.....	11
3. HETEROGEENISET KATALYYTIT 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN VALMISTUKSESSA	14
3.1. Heterogeenisten katalyyttien ominaisuudet ja karakterisointi.....	14
3.2. Hiilipohjaiset katalyytit.....	15
3.2.1. Hydroterminen hiili.....	15
3.2.2. Aktiivihiili	18
3.2.3. Grafeeni.....	20
3.3. Zeoliitit.....	23
3.4. Metalliorgaaniset tukirangat.....	30
3.5. Metallioksidit	40
4. YHTEENVETO	45
5. KIRJALLISUUSVIITTEET	46

1. JOHDANTO

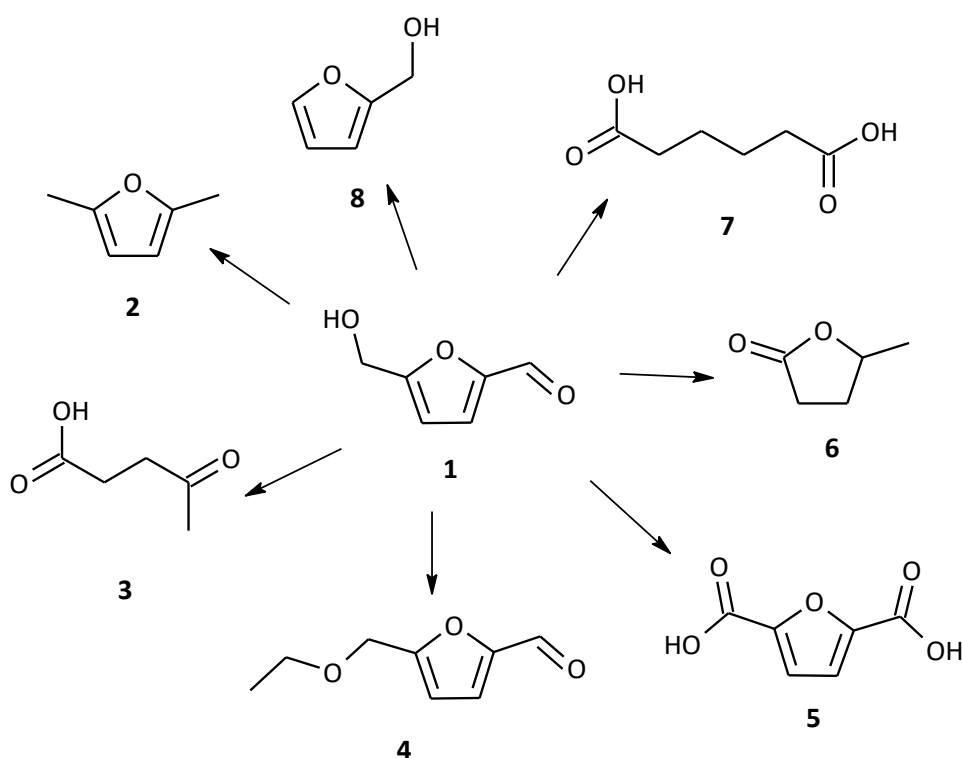
Tarve energian ja kemikaalien tuotannolle kasvaa maailmassa jatkuvan teollistumisen, talouskasvun ja väestön kasvun takia.¹ Fossiilisten raaka-aineiden rajallisuus ja ympäristökuormittavuus luovat painetta siirtyä energian ja kemikaalien tuotannossa uusiin, uusiutuviin ja vähemmän kuormittaviin lähteisiin. Uusiutuva biomassa on hyvä vaihtoehto, sillä sitä voidaan käyttää lähtöaineena monille arvokkaille kemikaaleille, kuten 5-hydroksimetyylifurfuraalille (HMF). HMF on monikäyttöinen kemikaali, jonka Yhdysvaltain energiaministeriö on luokitellut yhdeksi 12 tärkeimmästä biomassasta johdetusta avainkemikaalista. HMF toimii lähtöaineena monille kemikaaleille, joista valmistetaan muun muassa lääkkeitä, polymeerejä, hartseja, liuottimia, biopolttoaineita ja muita arvokkaita kemikaaleja.²

Biomassan kestävään konversioon avainkemikaaleiksi tarvitaan selektiivisiä katalyyttejä, joilla konversioreaktiot voidaan tehdä edullisesti, myrkyttömästi ja ympäristöystävällisesti. Lisäksi olisi tärkeää, että käytettyjä katalyyttejä voitaisiin kierrättää. Konversioreaktioiden katalyytteinä on yleensä käytetty homogeenisiä katalyyttejä, kuten mineraalihappoja, orgaanisia happoja ja Lewis-happoja. Nämä katalyytit ovat usein saastuttavia, aiheuttavat korroosiota ja niiden kierrätys on haastavaa. Homogeenisiä katalyyttejä on siksi pyritty korvaamaan heterogeenisillä katalyyteillä, joilla näitä ongelmia voitaisiin välttää. Lisäksi heterogeenisillä katalyyteillä on pyritty saamaan reaktioista selektiivisempiä, ja siten tehokkaampia.¹

Tässä tutkielmassa tarkastellaan HMF:n valmistusta heterogeenisillä katalyyteillä katalysoiduilla konversioreaktioilla sokereista ja biomassoista. Tutkielmassa esitellään erilaisia hiilipohjaisia katalyytteja, zeoliitteja, metalliorgaanisia tukirankoja sekä metallioksidikatalyytteja. Samalla käydään läpi, millaisia saantoja katalyyteillä on onnistuttu saamaan eri lähtöaineilla, ja millaisia olosuhteita reaktioissa on käytetty parhaan HMF-saannon saavuttamiseksi.

2. 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN VALMISTUS BIOMASSASTA

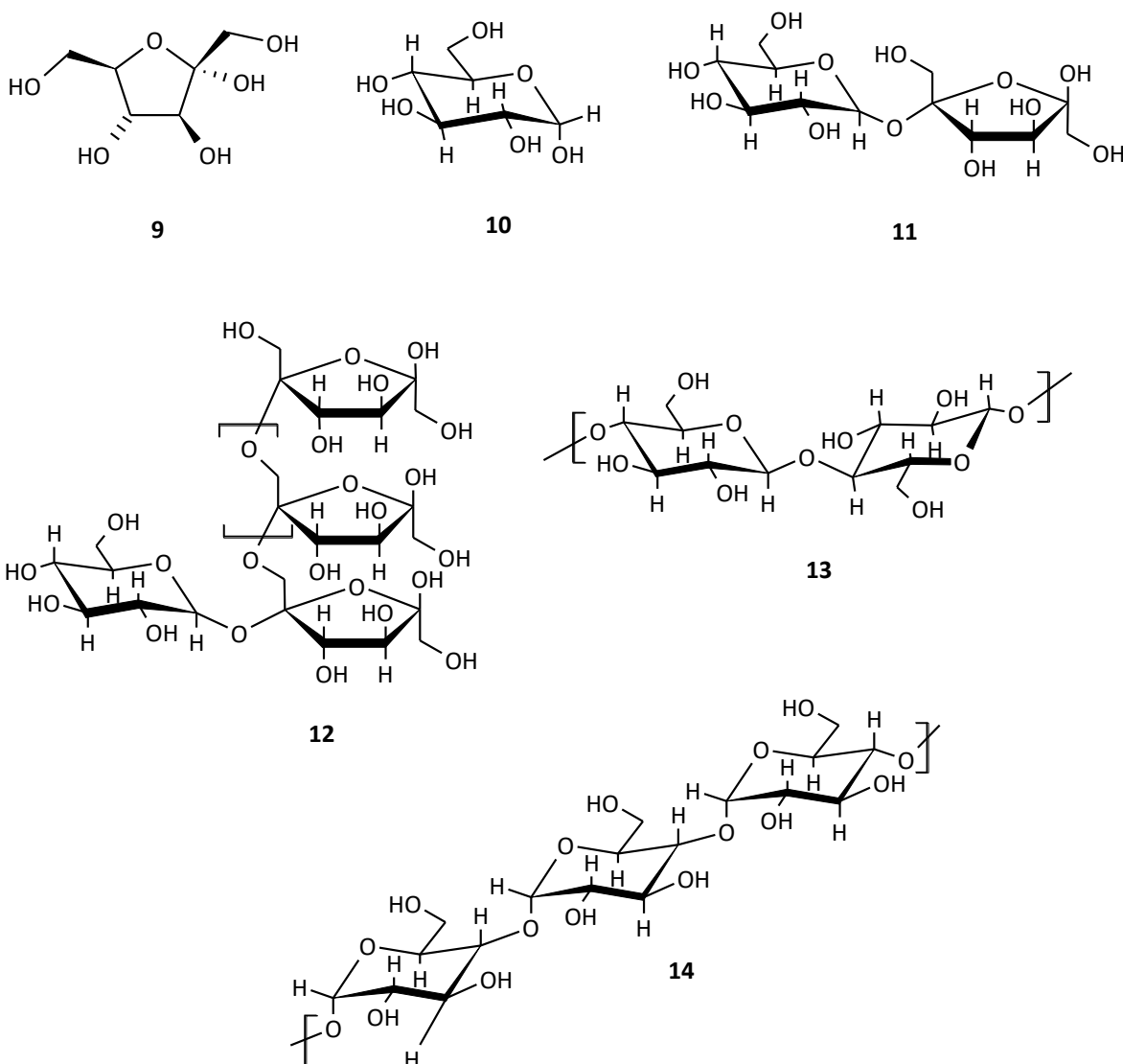
HMF (**1**) on tärkeä avainkemikaali, josta voidaan valmistaa useita arvokkaita kemikaaleja. HMF:sta voidaan valmistaa esimerkiksi dimetyylifuraania (**2**), levuliinihappoa (**3**), etoksimetyylifurfuraalia (**4**), 2,5-furaanidikarboksylihappoa (**5**), γ -valerolaktonia (GVL) (**6**), adipiinihappoa (**7**) tai furfuryylialkoholia (**8**) (Kuva 1). Esimerkiksi dimetyylifuraani on todettu hyväksi nestemäiseksi polttoaineeksi ja adipiinihappoa käytetään paljon nylonin valmistuksessa.³



Kuva 1. HMF (**1**) ja esimerkkejä yhdisteistä, joita siitä voidaan valmistaa: dimetyylifuraani (**2**), levuliinihappo (**3**), etoksimetyylifurfuraali (**4**), 2,5-furaanidikarboksylihappo (**5**), γ -valerolaktoni (GVL) (**6**), adipiinihappo (**7**) ja furfuryylialkoholi (**8**).³

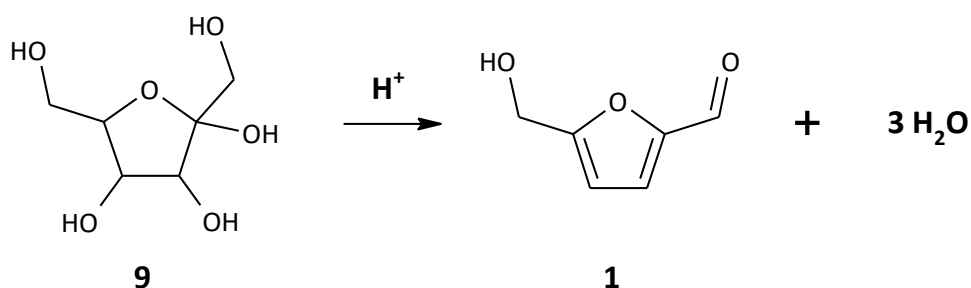
HMF:a voidaan valmistaa konvertoimalla sitä fruktoosista (**9**). Puhdas fruktoosi on kuitenkin kallis raaka-aine, joten HMF:n valmistukseen on etsitty edullisempia vaihtoehtoja. Kaupallinen HMF valmistetaan yleisesti energiakasveista uutetuista siirapeista, kuten maissisiirapista, joka sisältää 55 mol-% fruktoosia.^{4,5} Konversioreaktioiden lähtöaineena on käytetty myös glukoosia (**10**), sakkaroosia (**11**) ja inuliinia (**12**). Sakkaroosi koostuu yhdestä

glukoosi- ja yhdestä fruktoosimolekyylistä ja inuliini muutamasta kymmenestä fruktoosimolekyylistä ja terminaalisesta glukoosimolekyylistä. Ruoantuotantoon käytettyjä energiakasveja kestävämpi raaka-aine HMF:n valmistukseen olisi uusiutuva biomassa, joka koostuu yleensä pääasiallisesti selluloosasta (**13**) tai tärkkelyksestä (**14**). Selluloosa ja tärkkelys koostuvat glukoosista, jota voidaan myös käyttää lähtöaineena HMF:n valmistuksessa. HMF:n saannot ovat kuitenkin selvästi huonompia glukoosia käytettäessä kuin fruktoosia, sillä glukoosin tulisi ensin isomerisoida fruktoosiksi, mikä tekee reaktiosta kaksivaiheisen.⁶

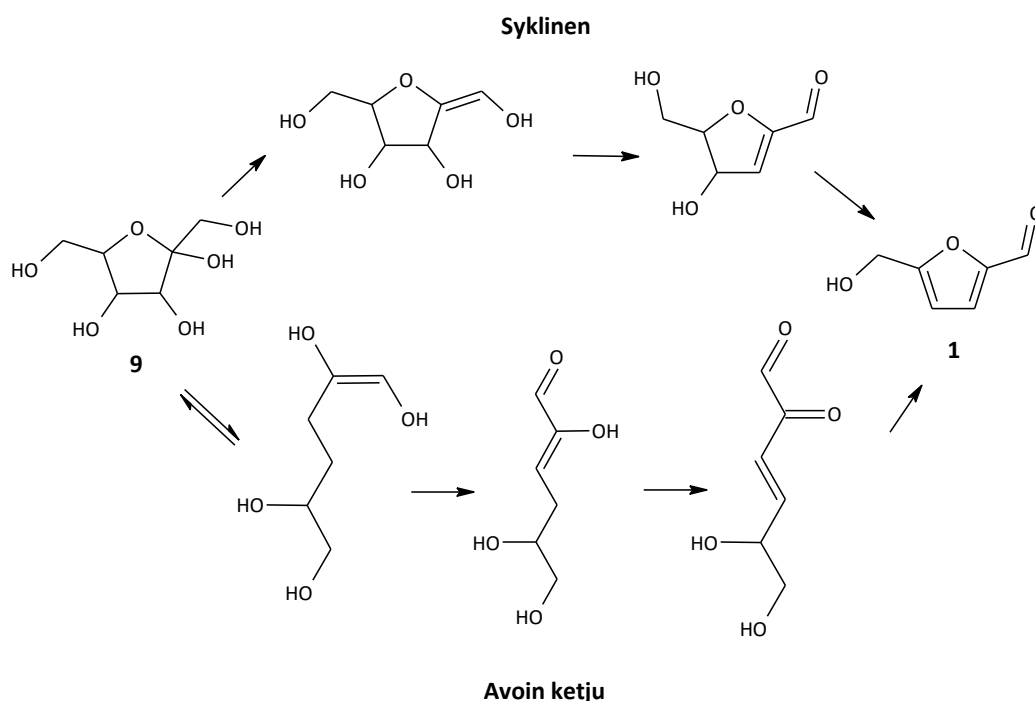


2.1. Biomassan konversiossa tapahtuvat reaktiot

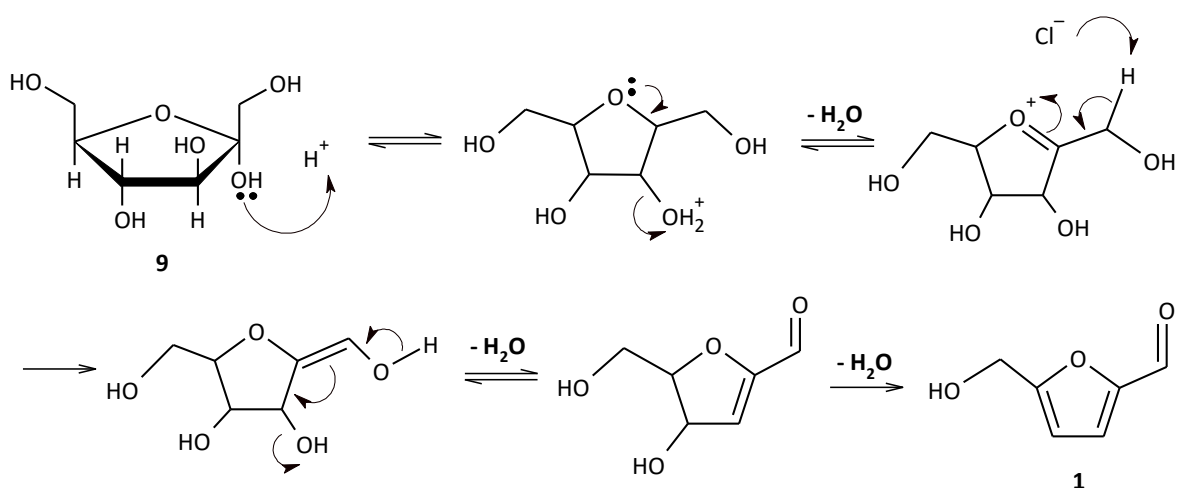
HMF:a valmistetaan fruktoosista katalysoidulla dehydrausreaktiolla, jossa fruktoosimolekyylistä irtoaa kolme vesimolekyyliä. Reaktioyhtälö fruktoosin konversioreaktiolle on esitetty Kaavio 1. Reaktion aikana vesimolekyyli irtoavat Brønsted-hapolla katalysoidulla eliminaatioreaktioilla. Fruktoosin dehydrausreaktiolle on ehdotettu kahta mahdollista reittiä: syklinen ja avoimen ketjun reitti. Reaktion mahdolliset reitit on esitetty Kaavio 2.⁷ Kaavio 3 on kuvattu mahdollinen mekanismi fruktoosin konversiolle HMF:ksi. Kyseinen mekanismi esittää syklisen reaktion reittiä ja reaktio on tehty vesiliuoksessa ja katalysoitu kloridisuolalla. Kloridi-ionit edistävät reaktiota toimimalla heikkoina emäksinä.⁸



Kaavio 1. Reaktioyhtälö fruktoosin dehydrausreaktiolle.⁷

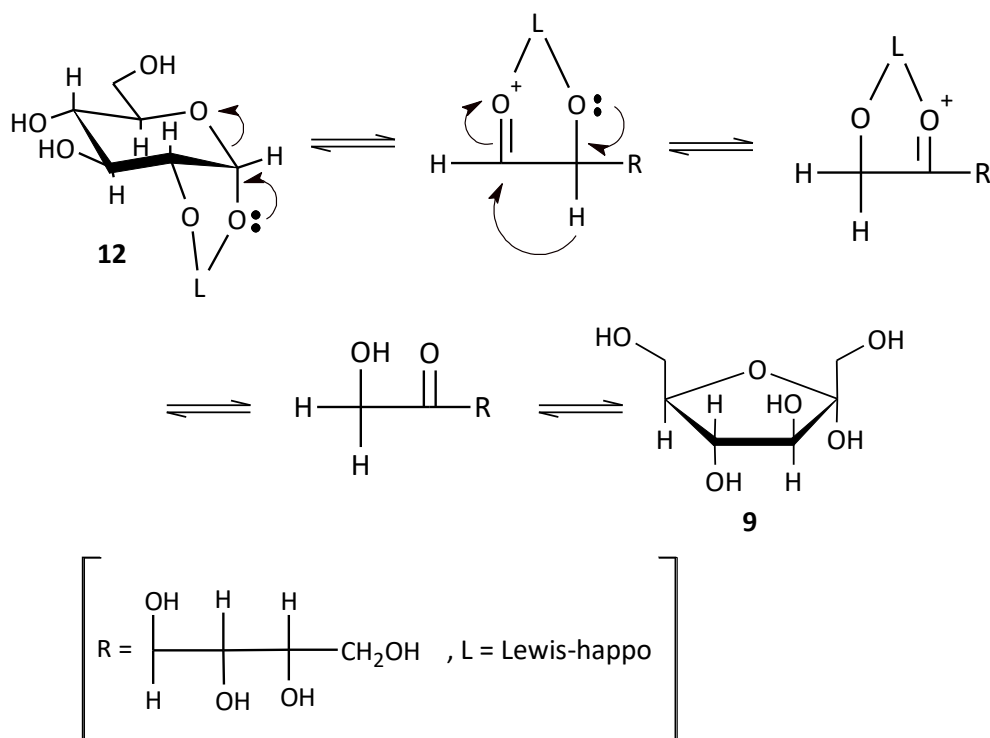


Kaavio 2. Fruktoosin dehydrausreaktion syklinen ja avoimen ketjun reitti.⁷



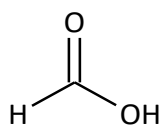
Kaavio 3. Mahdollinen mekanismi kloridisuolalla katalysoidulle fruktoosin konversiolle HMF:ksi vesiliuoksessa.⁸

Käytettäessä glukoosia lähtöaineena, se reagoi isomerisaatioreaktiolla ensin fruktoosiksi ja siitä edelleen HMF:ksi. Isomerisoitumista tapahtuu reaktioseoksessa itsestään, mutta reaktiota voidaan nopeuttaa katalyytillä. Kaavio 4 on esitetty Lewis-hapolla katalysoidun glukoosin isomerisaation kulku fruktoosiksi.⁸ Suurempia hiilihydraatteja käytettäessä, ne on hydrolysoitava ensin monomeereiksi, eli esimerkiksi tärkkelys tai selluloosa glukoosiksi tai inuliini fruktoosiksi.⁴ Selluloosan konvertointi HMF:ksi on haastavaa, sillä selluloosan hydrolysoituminen glukoosiksi vaatii hyvin happamat olosuhteet ja usein myös korkean paineen, mikä puolestaan edistää HMF:n hydrolyysiä sivutuotteiksi.⁹

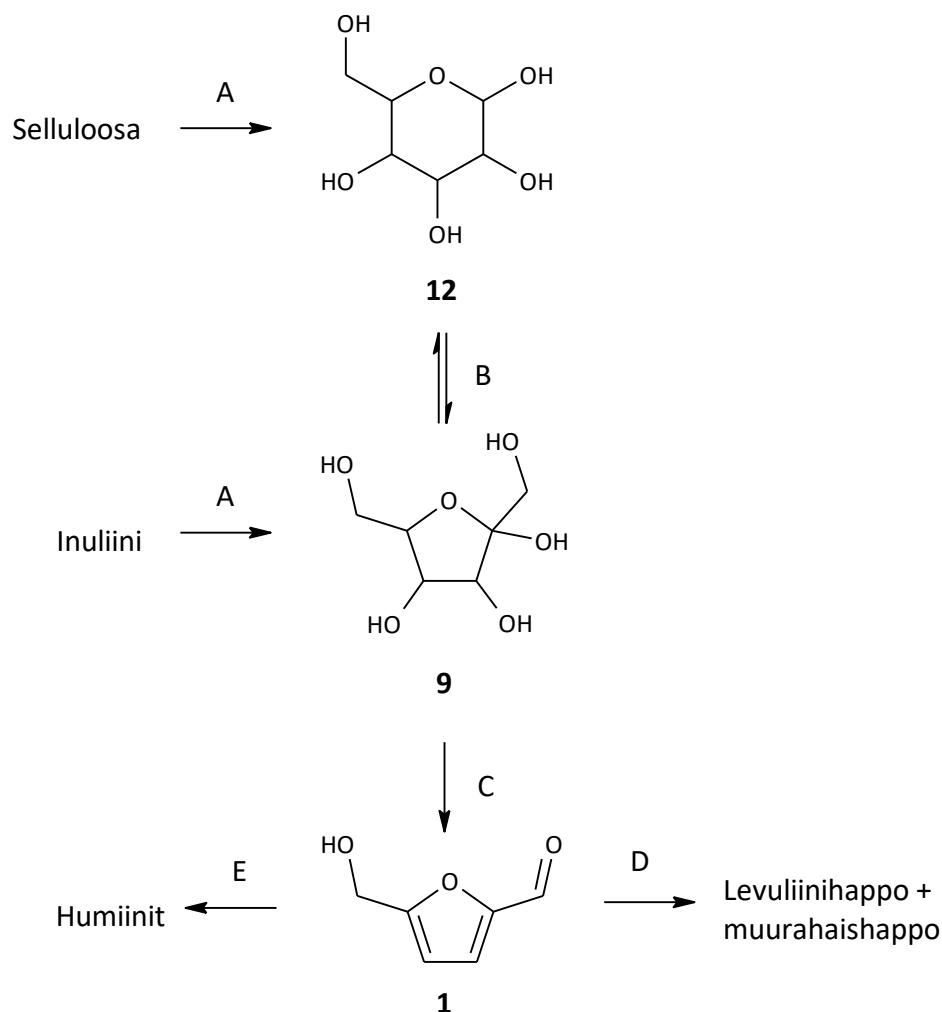


Kaavio 4. Glukoosin Lewis-hapolla katalysoitu isomerisaatio fruktoosiksi.⁸

Fruktoosin dehydrausreaktion yleisimmät sivutuotteet ovat levuliinihappo (**3**), muurahaishappo (**15**) ja humiinit. Levuliinihappo ja muurahaishappo syntyvät, kun HMF hajoaa konversioreaktion happamissa olosuhteissa. Muurahaishappoa syntyy reaktion aikana mahdollisesti myös suoraan fruktoosista sen hajotessa muiksi sivutuotteiksi.¹⁰ Humiinit ovat konversioreaktioissa syntyviä liukoisia ja liukenemattomia polymeerejä, jotka syntyvät ristipolymerisoitumalla reaktion aikana dehydrataation välituotteista tai HMF:sta.¹¹ Ne koostuvat yhteen liittyneistä furaanipohjaisista molekyyleistä ja niihin liittyneistä alifaattisista sivuketjuista. Humiinit muodostavat mustan liukenemattoman aineksen, joka kertyy reaktiolaitteistoon.¹² Sivutuotteiden syntymiseen voidaan vaikuttaa reaktio-olosuhteilla, kuten tekemällä reaktio kaksifaasisysteemissä.^{13,14} Kaavio 5 on vielä esitetty yhteenveto biomassan konversion vaiheista sekä mahdollisista sivureaktioista.



15



Kaavio 5. Biomassan konversion vaiheet ja sivureaktiot. Reaktiot: A=hydrolyysi; B=isomerisaatio; C=dehydraus; D=hydrolyysi; E=ristipolymerisaatio.⁷

2.2. Konversioreaktioissa käytetyt katalyytit

Isomerisaatioreaktion katalyyttinä käytetään joko emästä tai Lewis-happoa, ja dehydrausreaktion katalyyttinä Lewis- tai Brønsted-happoa. Perinteisesti reaktion katalyyttinä on käytetty homogeenisia katalyyttejä, jotka toimivat samassa faasissa lähtöaineen kanssa, tyypillisesti liuottimessa. Homogeenisia katalyyttejä ovat esimerkiksi mineraalihapot. Heterogeeniset katalyytit taas toimivat eri faasissa kuin lähtöaine. Katalyytti on esimerkiksi kiinteä liukenematon materiaali, joka on kosketuksissa reaktioliuoksen tai kaasuseoksen kanssa ja katalysointi tapahtuu materiaalin pinnalla. Esimerkiksi zeoliitit ovat heterogeenisiä katalyyttejä.^{3,15}

Yleisimmät fruktoosin ja muiden hiilihydraattien konversioon käytetyistä homogeenisista katalyyteistä ovat vahvat mineraalihapot, kuten H_2SO_4 , H_3PO_4 ja HCl , mutta myös heikkoja happoja kuten oksaalihappoa ja muurahaishappoa on käytetty. Mineraalihapoilla on saatu HMF:lle 40-50 % saantoja konvertoimalla glukoosia vesiliuoksessa. Väkevät mineraalihapot ovat halpoja ja helposti saatavia katalyyttejä, jotka sopivat myös teolliseen käyttöön. Niiden käytöllä katalyytteinä on kuitenkin myös heikkouksia, kuten saastuttavuus ja reaktiolaitteistojen korroosio. Lisäksi niiden keräys reaktioseoksesta ja uudelleenkäyttö on vaikeaa.¹⁶

Mineraalihappojen lisäksi yleisiä konversioreaktioissa käytettyjä katalyyttejä ovat Lewis-hapot. Yleisimpiä HMF:n valmistukseen käytetyistä homogeenisista Lewis-hapoista ovat metallisuolat, erityisesti kloridit. Kloridisuoloista esimerkiksi CuCl_2 , PdCl_2 , CrCl_2 , CrCl_3 , AlCl_3 ja SnCl_4 ovat HMF:lle selektiivisiä katalyyttejä.¹¹ Kun glukoosia on konvertoitu ionisissa nesteissä käyttäen katalyyttinä CrCl_2 :a tai SnCl_4 :a, HMF:lle on saatu 60-70 % saantoja.¹⁷ Kuten homogeenisten happojen, myös metallisuolojen palautus ja uudelleenkäyttö on vaikeaa. Lisäksi jotkin metalleja sisältävät katalyytit, kuten kromi- ja tinakloridi, ovat myrkyllisiä.^{1,18}

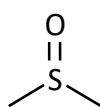
Homogeenisten katalyyttien tilalle on pyritty kehittämään uusia heterogeenisiä katalyyttejä. Biomassan konvertointiin käytettyjä heterogeenisiä katalyyttejä ovat esimerkiksi zeoliitit, erilaiset hiilipohjaiset katalyytit, liukenemattomat metallioksidit, ioninvaihtohartsit ja polymeerit.¹⁴ Heterogeenisten katalyyttien vahvuudet ovat niiden erottamisen helppous ja mahdollisuus niiden kierrättämiseen sekä ympäristöystävällisyys.² Heterogeenisissä katalyyteissä voi olla myös yhtäaikaaisesti useita erilaisia katalyyttisesti aktiivisia alueita, kuten happamia ja emäksisiä alueita tai Lewis- ja Brønsted-happoalueita.¹⁹ Tähän mennessä käytettyjen heterogeenisten katalyyttien aktiiviset alueet uuttuvat helposti liuottimeen, mikä aiheuttaa niiden deaktivoitumista. Heterogeenisten katalyyttien pinnoille voi myös muodostua kertymiä esimerkiksi sivutuotteina syntyvistä humiineista, mikä huonontaa katalyytin aktiivisuutta.²⁰

Kuten aiemmin on mainittu, happoja käytetään katalysoimaan fruktoosin dehydrausreaktiota HMF:ksi. Happamia heterogeenisiä katalyyttejä voidaan valmistaa liittämällä hapot funktionaalisina ryhminä, esimerkiksi metallioksidi-, silika- (kuten SBA-15) tai hiilipohjaisiin materiaaleihin. Tällä tavalla saadaan happamia, kiinteitä heterogeenisiä

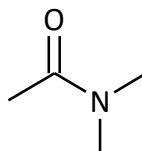
katalyyttejä, jotka katalysoivat hyvin dehydruuksen kaltaisia happokatalysoituja reaktioita hyödyntäen samalla heterogeenisten katalyyttien etuja. Katalyyttitukimateriaalin happokäsittelyyn käytetään usein rikkihappoa, jonka sulfonihapporyhmä liittyy materiaalin pintaan.²⁰

2.3. Konversioreaktioissa käytetyt liuottimet

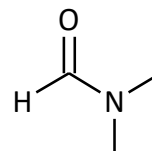
Konversioreaktioissa käytettävät liuottimet vaikuttavat reaktioiden selektiivisyyteen. Reaktion liuotin valitaan käytetylle katalyytille sopivaksi. Yleisimpiä liuottimia HMF:n valmistuksessa ovat vesi, polaariset aprottiset orgaaniset liuottimet, esimerkiksi DMSO (**16**), DMA (**17**) ja DMF (**18**) sekä ioniset nesteet. Etenkin metallisuolalla tai mineraalihapolla katalysoidut reaktiot tehdään usein näissä liuottimissa. Kiinteitä happoja käytettäessä on suosittu joko vedessä tai vesi/DMSO-seoksessa tehtävää reaktiota.² Sopiva lähtöaineen konsentraatio reaktioliuoksessa riippuu lähtöaineesta ja liuottimesta. Lähtöaineista esimerkiksi fruktoosin konsentraatio liuottimessa voi olla yli 60 m-%¹², kun taas selluloosan konsentraatio on yleensä alle 4 m-%.⁹ Esimerkkinä liuottimen vaikutuksesta vedessä tehdyissä konversioreaktioissa glukoosin konsentraatio on usein alle 3 m-% mutta ionisessa nesteessä glukoosin konsentraatio voi olla esimerkiksi 10 m-%.²¹



16



17

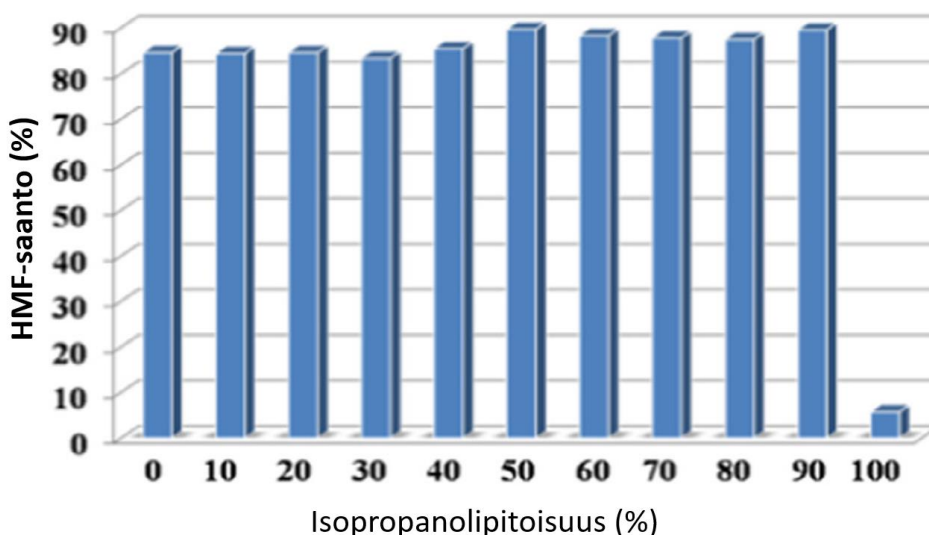


18

Vesi on liuottimista edullisin ja ympäristöystävällisin, ja sopii hyvin myös teolliseen käyttöön. Vedessä tehtyjen konversioreaktioiden saannot ovat kuitenkin yleensä huonoja huonon selektiivisyyden takia. Vesiliuoksissa monet eri reaktiopolut ovat mahdollisia.²² Vesi myös hidastaa glukoosin isomerisoitumista fruktoosiksi.²³ Lisäksi vesi edistää levuliinihapon, muurahaishapon ja muiden sivutuotteiden syntymistä erityisesti korkeissa lämpötiloissa.^{15,24}

Orgaanisista liuottimista DMSO on usein käytetty ja tehokas liuotin HMF:n valmistuksessa. Polaarisen aprottisen liuottimenä se liuottaa hyvin sekä lähtöaineina

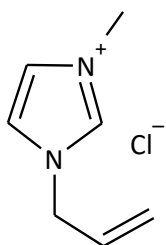
käytettäviä sokereita että reaktion tuotteita. DMSO suosii isomerisaatiota fruktoosiksi ja vähentää sivutuotteiden syntymistä, mikä parantaa reaktioiden selektiivisyyttä.^{15,23} Lisäksi DMSO voi toimia sekä elektronien luovuttajana että vastaanottajana, mikä helpottaa dehydrausreaktion etenemistä. DMSO:n kiehumispiste on korkea, jopa 196 °C, minkä vuoksi reaktiotuotteiden erottaminen siitä on vaikeaa. Erotus vaatii paljon energiaa ja sen aikana menetetään paljon tuotetta. Mahdollinen ratkaisu DMSO:n haasteisiin voisi olla sen sekoittaminen toisen liuottimen kanssa. Esimerkiksi liuottimena voidaan käyttää isopropanoli/DMSO-seosta sekoitusuhteella 9:1 ilman, että HMF:n saanto reaktiossa kärsii merkittävästi.¹⁵ Kuva 2 nähdään HMF:n saantoja fruktoosin konversioreaktioille eri DMSO:n ja isopropanolin sekoitussuhteilla.²⁵



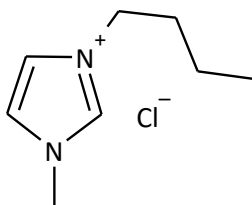
Kuva 2. Isopropanolin ja DMSO:n sekoitussuhteen vaikutus HMF:n saantoon liuotinkeksessä tehdyssä fruktoosin (100 mg) konversioreaktiossa (120 °C, 2 h). Reaktion katalyyttinä on käytetty metalliorganisesta tukirangasta johdettua hiiltä (50 mg).²⁵

Ioniset nesteet ovat lupaavia vihreitä liuottimia ja ne konvertoivat biomassaa selektiivisesti vaatimatta rankkoja reaktio-olosuhteita. Monet ioniset nesteet pystyvät liuottamaan kaikkia hiilihydraatteja, mukaan lukien selluloosaa. Paljon käytettyjä ionisia nesteitä ovat esimerkiksi 1-allyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([AMIM]Cl) (**19**), 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([BMIM]Cl) (**20**) ja 1-etyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi ([EMIM]Cl) (**21**). Kloridi- ja bromidi-ionit ovat reaktioluoksessa emäksiä ja nukleofiilejä, joten ne voivat edistää glukoosin isomerisaatiota ja fruktoosin dehydraatiota HMF:ksi.²¹

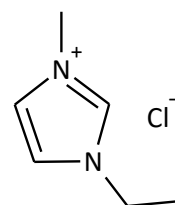
Kationit kuten [BMIM]⁺ voivat stabiloida syntynyttä HMF:a, mikä vähentää sen hajoamista sivutuotteiksi.¹⁸ Ionisten nesteiden teollista käyttöä estää kuitenkin niiden korkea hinta, huono kierrätettävyys sekä myrkyllisyys.^{2,15,26} HMF voidaan erottaa ionisesta nesteestä esimerkiksi uuttamalla etyyliasetaatilla.^{18,27}



19



20

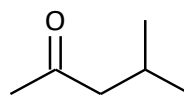


21

Kaksifaasisysteemit, joissa käytetään yleensä veden kanssa siihen liukenematonta orgaanista liuotinta, hyödyntävät reaktion lähtöaineiden ja tuotteiden hydrofobisuuden eroa. Kaksifaasisysteemeissä reaktio tapahtuu vesifaasissa, johon lähtöaineena käytettävä sokeri, ja mahdollisesti myös käytetty katalyytti, on liuennut. Reaktion tuote siirtyy vesiliuoksesta orgaaniseen faasiin, jossa se ei polymeroidu tai reagoi edelleen levuliinihapoksi yhtä todennäköisesti, ja josta se on helppo erottaa. Kaksifaasisysteemeillä saadaan siis usein parempia saantoja ja reaktiot vaativat pienempiä liuotinmääriä. Kaksifaasisysteemille ideaalinen orgaaninen liuotin liukenee erittäin huonosti veteen, liuottaa huonosti lähtöaineita ja sen jakautumiskerroin tuotteelle on mahdollisimman suuri. Liuottimen valinnalla voidaan myös helpottaa tuotteen eristystä. HMF:n valmistuksessa käytetyissä kaksifaasisysteemeissä hyviä orgaanisia liuottimia ovat esimerkiksi tetrahydrofuraani (THF) (**22**) ja metyyli-isobutyryliketoni (MIBK) (**23**). Kaksifaasisysteemejä voidaan myös luoda lisäämällä esimerkiksi natriumkloridia vesifaasiin, mikä edistää faasien erottumista. Reaktiosysteemeissä ylimääräisten aineiden lisääystä pyritään kuitenkin välttämään, sillä ne voivat vaikuttaa reaktion kulkuun.^{14,28,29}



22



23

3. HETEROGEENISET KATALYYTIT 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN VALMISTUKSESSA

3.1. Heterogeenisten katalyyttien ominaisuudet ja karakterisointi

Heterogeenisten katalyyttien katalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttavat niiden pinnan ominaisuudet kuten pinta-ala, huokoskoko sekä happamuus tai muun katalyyttisesti aktiivisen komponentin konsentraatio katalyytin pinnassa. Katalyytin eri ominaisuuksien vaikutukset sen katalyyttiseen aktiivisuuteen voivat vaihdella katalyytistä toiseen. Esimerkiksi katalyytin pinta-alalla voi olla reaktiossa happamuutta suurempi vaikutus reaktion selektiivisyyteen³⁰, kun taas toisen katalyytin tapauksessa merkitys voi olla päinvastainen. Heterogeenisten katalyyttien karakterisointiin on käytetty useita eri tekniikoita, joilla voidaan tutkia kiinteän pinnan rakennetta ja koostumusta. Tietoa rakenteesta ja koostumuksesta käytetään esimerkiksi katalyyttisesti aktiivisten alueiden tunnistamiseen, ja katalyyttien stabiiliuden ja reaktio-olosuhteiden katalyyttiin aiheuttamien muutosten tutkimiseen.³¹

Yksi kiinteän materiaalin oleellisimmista parametreista niin katalyyteilla kuin adsorbenteillakin on sen pinta-ala. Katalyyttinä käytetään paljon huokoisia materiaaleja, joiden pinta-ala on mahdollisimman suuri. Katalyytin huokokset voidaan jakaa koon mukaan mikro-, meso ja makrohuokosiin. Mikrohuokosten koko on alle 2 nm, mesohuokosten 2-50 nm, ja näitä suuremmat huokokset luokitellaan makrohuokosiksi. Katalyytin pinta-ala ja huokoisuus voidaan määrittää tutkimalla sen nestetyypen adsorptiota 77 K lämpötilassa. Adsorption perusteella voidaan laskea sekä pinta-ala että huokosten tilavuus, säde ja huokoskoon jakauma niihin tarkoitetuilla kaavoilla. Tässä tutkielmassa ilmoitetut pinta-alat on laskettu Brunauer-Emmett-Teller-metodilla (BET). Mesohuokosten tilavuus määritetään tyypillisesti Barrette-Joynere-Halenda-metodilla (BJH) ja mikrohuokosten *t*-käyrä-metodilla. Kiinteiden katalyyttien pinnan rakennetta ja muotoa voidaan tutkia ottamalla niistä elektronimikroskooppikuvia. Kuvaamiseen käytetään usein joko pyyhkäisy- tai läpäisyelektronimikroskooppia. Samalla voidaan selvittää katalyytin hiukkaskoko, mikä vaikuttaa osaltaan katalyytin pinta-alaan. Joillain kiinteillä katalyyteillä, kuten zeoliiteilla, on kiderakenne, joka voidaan selvittää röntgendiffraktiolla. Sekä kiteisten että amorfisten katalyyttien rakennetta voidaan tutkia IR- ja Raman-spektroskopiolla.³¹

Heterogeeniset katalyytit, etenkin kaupalliset, voivat sisältää monia eri reaktion kulkuun vaikuttavia alkuaineita, minkä takia niille tehdään alkuaineanalyysyjä. Myös katalyyttisesti aktiivisten ryhmien määriä voidaan selvittää tekemällä alkuaineanalyysi. Esimerkiksi sulfaattiryhmien konsentraatiota voidaan arvioida rikkiptoisuuden perusteella. Katalyyttien alkuainemääritykset voidaan tehdä esimerkiksi atomiabsorptio- tai -emissiospektroskopialla tai massaspektrometrialla. Näitä tekniikoita varten materiaali täytyy kuitenkin hajottaa liukoiseen muotoon. Röntgenfluoresenssilla voidaan havaita raskaita alkuaineita ilman esikäsittelyä.³¹

IR-spektroskopia on hyvä tekniikka funktionaalisten ryhmien, kuten hydroksyyli- ja sulfaattiryhmien havainnointiin. Lisäksi monien metallien (esimerkiksi volframin ja molybdeenin) ja hapen välisillä sidoksilla on useita sekä IR että Raman-aktiivisia värähtelyjä.³¹ Katalyytin happamuus määritetään yleensä happoemästitrauksella. Sulfaattiryhmien konsentraatio voidaan määrittää liottamalla katalyyttiä ensin NaCl-liuoksessa, jossa tapahtuu ioninvaihto. Vapautuneiden protonien konsentraatio määritetään happoemästitrauksella.³² Katalyytin pinnan alkuaineiden määritykset voidaan tehdä röntgenfotoelektronispektroskopialla, joka perustuu pinnan atomien valosähköilmiöön.³¹

3.2. Hiilipohjaiset katalyytit

3.2.1. Hydroterminen hiili

Hiilipohjaiset happamat katalyytit ovat kasvattaneet suosiotaan kestävyytensä lisäksi niiden valmistuksen yksinkertaisuuden ja edullisuuden ansiosta. Lisäksi niiden happamuutta voidaan säätää valmistusprosessia muuttamalla.²⁴ Happokäsitellyistä heterogeenisistä katalyyteistä hiilipohjaiset ovat selkeästi kestävimpiä, sillä niissä ryhmät ovat liittyneet hiiliatomeihin esimerkiksi C-C- tai C-S-sidoksilla. Funktionaalisten ryhmien sidokset hiileen eivät hydrolysoitu yhtä helposti kuin C-O- ja O-S-sidokset, joilla happamat ryhmät liittyvät esimerkiksi metallioksidien ja silikan tapauksessa. Hydrolysoitumisen takia katalyytin happamuus laskee nopeasti ja huonontaa sen uudelleenkäytettävyyttä.²⁰

Hiilikatalyyttien raaka-aineena voidaan käyttää monia edullisia biomassoja, esimerkiksi sokereita, hiilihydraatteja tai lignoselluloosaa. Perinteisesti hiilikatalyytit on valmistettu

kuumentamalla käytettyä raaka-ainetta hyvin korkeaan lämpötilaan (yli 400 °C), minkä jälkeen hiiltynyt materiaali on käsitelty hapolla. Happokäsittely voidaan tehdä kuumentamalla hiiltä esimerkiksi väkevässä rikkihapossa 150 asteessa 15 tunnin ajan. Kuumentamista varten käytetyn raaka-aineen on oltava hyvin kuivaa, sillä kosteuden poistuminen hiilestyksen aikana tekisi prosessista entistäkin energiasäästävemmän. Tämän vuoksi nykyään suositetaan enemmän hydrotermistä hiilestystä, joka vaatii huomattavasti pienempiä lämpötiloja eikä lähtöaineen tarvitse olla kuivaa. Hydroterminen hiilestys tehdään vedessä noin 180-250 °C lämpötilassa joko yhden tai useamman tunnin ajan. Happokäsittely voidaan tehdä joko hiilestyksen jälkeen tai hiilestys voidaan tehdä suoraan hapossa, jolloin erillistä happokäsittelyä ei tarvita.^{20,23,24} Katalyytin valmistukseen voi kuulua myös kalsinointi, jossa katalyyttiä kuumennetaan lopuksi korkeassa lämpötilassa (esimerkiksi 300 °C) typpiatmosfäärissä.²⁴

Taulukko 1 on esitetty HMF:n valmistuksessa käytetyt katalyytit, niiden ominaisuuksia, sekä niiden annostus reaktiossa lähtöaineeseen nähden. Reaktio-olosuhteita ja saantoja HMF:n konversioreaktioille, käyttäen happamia hydrotermisiä hiilikatalyyttejä, on esitetty Taulukko 2. Kun fruktoosia käytettiin lähtöaineena, rikki- ja typpihappokäsitellyillä hydrotermisillä hiilikatalyyteillä onnistuttiin saamaan yli 90 % saantoja HMF:lle. Parhaat saannot saatiin käyttämällä liuottimena DMSO:a.^{16,24} Glukoosiakin käytettäessä HMF:n saannoksi onnistuttiin saamaan yli 40 %.¹⁸ Katalyytin määrä reaktioseoksessa vaikutti reaktioiden selektiivisyyteen. Liian pieni määrä katalyyttiä huononsi lähtöaineen konversiota ja liian suuri määrä huononsi reaktion selektiivisyyttä sivutuotteiden syntymisen takia.^{16,24} Hu *et al.* havaitsivat tutkimuksessaan, ettei katalyyttiin liitetyt sulfonihapporyhmät selittäneet katalyytin kokonaishappamuutta. Täten katalyytissä esiintyy todennäköisesti myös muita happamia ryhmiä, kuten karboksyylihappo- ja fenolisia hydroksyyli-ryhmiä.¹⁸

Taulukko 1. 5-hydroksymetyylifurfuraalin valmistukseen käytetyt happokäsitellyt hiilikatalyytit ja niiden annostus reaktioseoksessa.

Katalyytti	Happamuus (mmol/g)	S/P konsentraatio	Lähtöaine	Katalyytin määrä /lähtöaineen määrä	
glukoosi/H ₃ PO ₄	0,81	2,50 %	fruktoosi	0,2	24
glukoosi/H ₂ SO ₄	7,94	0,709 mmol/g	fruktoosi	0,05	33
glukoosi/H ₂ SO ₄	7,90	0,17 mmol/g	fruktoosi	0,2	16
naftaliini/H ₂ SO ₄		1,46 mmol/g	fruktoosi	0,1	23
selluloosa/H ₂ SO ₄	2,72	0,59 mmol/g	glukoosi	0,4	18
D-ksyloosi/H ₂ SO ₄	1,43	0,63 mmol/g	inuliini	1	27

Taulukko 2. Happamalla dydrotermisellä hiilellä katalysoitujen konversioreaktioiden reaktio-olosuhteet ja HMF-saannot.

Lähtöaine	Katalyytti	Liutotin	T(°C)	Aika (min)	HMF saanto (%)	
biomassa ^a	naftaliini/H ₂ SO ₄	((1:9) asetoni/DMSO)/ vesi (7:3)	250	1	12	23
fruktoosi	glukoosi/H ₃ PO ₄	vesi/2-butanoli (2:3)	170	180	80	24
fruktoosi	glukoosi/H ₃ PO ₄	DMSO	160	180	94	24
fruktoosi	glukoosi/H ₂ SO ₄	vesi	180	5	20 ^b	33
fruktoosi	glukoosi/H ₂ SO ₄	DMSO	160	90	90	16
fruktoosi	naftaliini/H ₂ SO ₄	((1:9) asetoni/DMSO)/ vesi (7:3)	250	1	29	23
glukoosi	selluloosa/H ₂ SO ₄	[BMIM]Cl	140	30	41	18
glukoosi	selluloosa/H ₂ SO ₄	[BMIM]Cl	160	15	46	18
inuliini	biomassa ^c /H ₂ SO ₄	[AMIM]Cl	100	60	47-65	27

^a Koostumus: tärkkelys 60 %, selluloosa 16 %, hemiselluloosa 5 %, ligniini 19 %.

^b Saanto määritetty massojen perusteella. ^c Ligniini, selluloosa, puuhake tai D-ksyloosi.

Kun verrataan happokäsitellyllä hydrotermisellä hiilellä ja vastaavalla mineraalihakolla samoissa olosuhteissa tehtyjen reaktioiden saantoja, ei voida yksiselitteisesti sanoa toisen olevan parempi katalyytti. Zhao *et al.* tutkimuksessa rikkihapolla saatiin 67 % saanto, kun taas sulfonoidulla hiilellä saatiin 62 % saanto.¹⁶ Reaktioluottimena käytettiin DMSO:a ja reaktiolämpötila oli 125 °C ja -aika 30 min. Näitä reaktio-olosuhteita ei kuitenkaan ollut optimoitu kummallekaan katalyytille. Sulfonoidulla hiilellä saatiin lopulta olosuhteiden optimoinnin jälkeen 90 % saanto. Hu *et al.* tutkimuksessa taas rikkihapolla saatu saanto oli vain 21 %, kun sulfonoidulla hiilellä saannoksi saatiin 41 %.¹⁸ Reaktiot tehtiin [BMIM]Cl-liuoksessa 140 °C lämpötilassa 30 minuutissa. Nostamalla lämpötilaa 160 °C:een ja lyhentämällä reaktioaikaa 15 minuuttiin, hiilikatalyytillä saatua saantoa onnistuttiin nostamaan 46 %:iin. Erot mineraalihakon ja hiilikatalyytin välillä voivat johtua reaktio-olosuhteiden sopivuudesta kullekin katalyytille. Koska tutkimuksissa etsittiin parhaita olosuhteita hiilikatalyyteille, rikkihapolle ei etsitty optimaalisia olosuhteita.

Hydrotermisten hiilikatalyyttien uudelleenkäytettävyyttä on tutkittu vertaamalla saantoja, joita katalyytillä on saatu useilla perättäisillä käyttökertoilla. Pääsääntöisesti katalyytit ovat menettäneet hieman tehoaan käyttökertojen välillä mutta saavuttaneet kuitenkin melko hyviä saantoja viidenteenkin käyttökertaan asti.^{16,18,23,33} Katalyyttien tehokkuuden heikkeneminen johtuu sen happamien ryhmien irtoamisesta reaktioiden aikana.²⁴ Katalyyttien teho on voitu palauttaa käsittelemällä ne hapolla ja mahdollisesti hiilestämällä ne uudelleen.^{18,27} Kang *et al.* tutkimuksessa huomattiin, että ionista nestettä ([AMIM]Cl) käytettäessä katalyytillä saatavat saannot pysyivät samoina viidenteen käyttökertaan asti, jos liuottimena käytettyä ionista nestettä ei vaihdettu reaktioiden välillä. Jos tilalle vaihdettiin uusi annos liuotinta, katalyytin teho laski 61 prosentista 44 prosenttiin.²⁷ Hu *et al.* puolestaan eivät todenneet eroa saannoissa kierrätetyn ja kierrättämättömän ionisen nesteen ([BMIM]Cl) käytön välillä.¹⁸

3.2.2. Aktiivihiihi

Aktiivihiihi on huokoinen hiilipohjainen materiaali, jota käytetään paljon adsorbenttinä sen suuren pinta-alan, stabiiliuden ja pinnan ominaisuuksien takia. Adsorbentin lisäksi aktiivihiihtä voidaan käyttää myös heterogeenisenä katalyyttinä. Aktiivihiihi on edullinen materiaali, jota voidaan valmistaa lähes mistä vain hiilipohjaisesta raaka-aineesta, ja sitä

voidaan käyttää katalyyttinä sellaisenaan tai modifioida liittämällä siihen funktionaalisia ryhmiä tai metalleja.⁶ Aktiivihiihen katalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttavat pinnan happamien ryhmien, yleensä karboksyylihapporyhmien, määrän lisäksi reaktion aikana adsorboituneen lähtöaineen määrä hiilen pinnalla, jossa katalysointi tapahtuu. Tämä tarkoittaa, että aktiivihiihen adsorptiokyky vaikuttaa myös sen tehokkuuteen katalyyttinä. Myös reaktiotuotetta voi adsorboitua aktiivihiihen pintaan, jolloin sitä ei onnistuta keräämään.¹²

Nishimura *et al.* tutkimuksessa verrattiin eri aktiivihiihten kykyä katalysoida fruktoosin konversioreaktiota HMF:ksi.¹² Reaktiot tehtiin vesiliuoksessa, jonka fruktoosin osuus oli 61,4 m-%, eli hyvin korkea. Korkeasta fruktoosin konsentraatiosta huolimatta reaktioastioissa ei aktiivihiihellä katalysoidun reaktion jälkeen ollut humiinikertymiä. Selektiivisimmän aktiivihiihikatalyytin pinnan happokonsentraatio oli korkein kolmesta (1,125 mmol/g) ja pinta-ala toiseksi korkein (1600 m²/g). Paras saanto reaktiolle oli 25 % liuoksessa ja 27 %, jos katalyytin pintaan adsorboitunut osuus lasketaan mukaan. Paras lämpötila reaktiolle oli 155 °C ja aika 2 h. Katalyytin pinnan happokonsentraatio vaikutti reaktion selektiivisyyteen positiivisesti. Toinen reaktion selektiivisyyteen vaikuttava tekijä oli kunkin aktiivihiihen kyky adsorboida fruktoosia ja HMF:a. Reaktion selektiivisyys oli paras, kun katalyytti adsorboi hyvin fruktoosia ja desorboi HMF:a helpoiten. Katalyytin pinnassa HMF reagoi helposti edelleen humiineiksi.

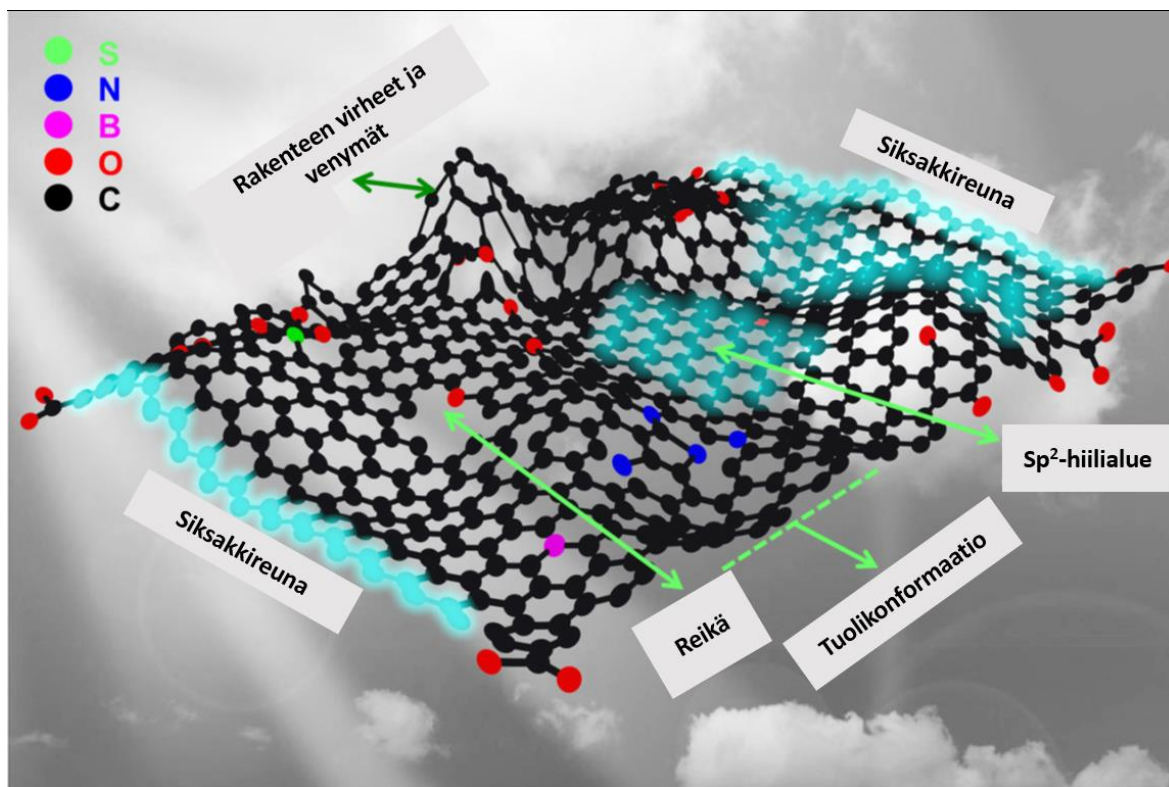
Tyagi *et al.* käyttivät tutkimuksessaan HMF:n valmistukseen puujauheesta rikkihapolla modifioitua aktiivihiihtä.³⁴ Katalyytti valmistettiin lämmittämällä aktiivihiihtä 18 M rikkihappoliuoksessa 75-80 °C lämpötilassa 240 minuuttia. Konversioreaktiot tehtiin ionisessa nesteessä ([BMIM]Cl), johon lisättiin elektrolyytiksi alumiinikloridia 4 m-% saannon parantamiseksi. Alumiinikloridin lisäys kasvatti kloridi-ionien konsentraatiota seoksessa, mikä edisti dehydrausreaktion etenemistä (Kaavio 3). Tutkijoiden mukaan alumiini-ionit pienensivät todennäköisyyttä sivutuotteiden syntymiseen Lewis-happamuutensa ansiosta. Paras HMF:n saanto oli 86 %, joka saavutettiin lämmittämällä ionisen nesteen (2 g), puujauheen (0,05 g), aktiivihiihikatalyytin (0,05 g) ja AlCl₃:n seosta 120 °C lämpötilassa 60 minuutin ajan öljyhauteella. Reaktio pysäytettiin kylmällä vedellä. Kun reaktioliuokseen lisättiin DMSO:a oikeassa suhteessa elektrolyyttiin nähden (1:1,5),

reaktion saanto kasvoi 3 %. DMSO:n lisääminen vähensi ionisen nesteen viskositeettiä ja paransi selluloosan ja hemiselluloosan liukoisuutta.

Rusanen *et al.* valmistivat glukoosin konvertointia varten katalyytin, joka koostui rikkihapolla modifioidun ja sinkillä kyllästetyn aktiivihiilen seoksesta.⁶ Sinkki toimii reaktiossa Lewis-happona, joka edistää glukoosin isomerisoitumista fruktoosiksi. Rikkihapolla modifioitu aktiivihiili valmistettiin lämmittämällä aktiivihiiltä 2 h ajan 80 °C lämpötilassa 18 M rikkihappoliuoksessa ja sinkillä kyllästetty liottamalla aktiivihiiltä yön yli 15 m-% sinkkikloridiliuoksessa huoneenlämpötilassa. Rikkihapolla käsitellyn hiilen rikkipitoisuus oli 0,1 % ja sinkillä kyllästetyn sinkkipitoisuus 0,6 % katalyytin atomeista. Katalyytillä saavutettiin 51 % saanto tekemällä reaktio vesi-THF-kaksifaasisysteemissä, johon oli lisätty natriumkloridia. Reaktioseosta lämmitettiin mikroaaltoreaktorissa 160 °C lämpötilassa 8 h ajan. Valmistetun katalyytin selektiivisyys oli parempi kuin rikkihapon tai sinkin käyttö homogeenisena katalyyttinä, jolloin humiineja syntyy enemmän. Katalyytin uudelleenkäytettävyyden tutkimista varten orgaaninen faasi kerättiin ja vesifaasi käytettiin uudelleen. Kahden ensimmäisen käyttökerran saantojen välillä ei ollut eroa mutta kolmannella saanto putosi yli 20 %. Tämän jälkeen saanto putosi vain vähän neljännellä ja viidennellä käyttökerralla.

3.2.3. Grafeeni

Grafeeni on hiilen allotrooppinen muoto, joka koostuu kaksikulotteisesta, yhden atomin paksuisesta kerroksesta grafiittia. Kaksikulotteisuutensa takia grafeenin pinta-ala on erittäin korkea (jopa 2600 m²/g) ja se johtaa erittäin hyvin lämpöä ja sähköä. Lisäksi se on kemiallisesti stabiili, joten se ei hajoa rankoissakaan reaktio-olosuhteissa. Ominaisuuksiensa takia grafeeni sopii hyvin katalyytiksi, mutta koska täydellinen grafeeni on kemiallisesti inerttiä, katalysointiin tarkoitettu grafeeni täytyy aktivoida joko rikkomalla sen rakennetta tai liittämällä siihen muita atomeja tai ryhmiä. Esimerkiksi grafiitista hapetetun grafeenioksidin ja pelkistetyn grafeenioksidin rakenteessa on paljon virheitä, mikä parantaa sen katalyyttistä aktiivisuutta. Tästä syystä usein katalyytteinä käytetyt grafeenit ovat grafeenioksidipohjaisia. Kuva 3 on esitetty esimerkkejä grafeenin aktiivisista alueista, kuten venymistä ja heteroatomeista.^{35,36}

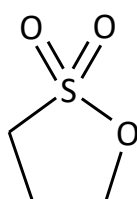


Kuva 3. Grafeenin rakenteessa esiintyviä virheitä sekä heteroatomien ryhmiä, jotka vaikuttavat sen aktiivisuuteen.³⁶

Grafeenioksidia valmistetaan grafiitista Hummersin metodilla tai muulla siihen pohjautuvalla metodilla. Grafiittijauhe hapetetaan grafiittioksidiksi väkevässä rikkihapossa natriumnitraatilla, kaliumpermanganaatilla ja vetyperoksidilla.¹⁵ Lähtöaineena voidaan käyttää myös grafiitista kuorittua grafeenia, jolloin hapetukseen riittää esimerkiksi vain rikkihapon ja kaliumpermanganaatin käyttö.³⁷ Syntyneestä grafiittioksidista saadaan grafeenioksidia hajottamalla se esimerkiksi ultraäänen avulla. Grafeenioksidiin liittyneet ryhmät, kuten hydroksyyli-, epoksi-, karboksyylihappo- ja sulfonihapporyhmät, tekevät sen pinnasta happaman. Wang *et al.* käyttivät tutkimuksessaan grafeenioksidia fruktoosin konvertointiin HMF:ksi.¹⁵ Parhaaksi HMF:n saannoksi saatiin 87 %. Reaktio tehtiin isopropanoli/DMSO-liuotinseoksessa (9:1), 120 °C lämpötilassa, ja reaktioaika oli 6 h. Jatkotutkimusten perusteella grafeenioksidin sulfonoituneiden alueiden epäiltiin olevan reaktiota pääasiallisesti katalysoivia alueita.

Grafeenioksidia voidaan modifioida pelkistämällä sitä ja liittämällä siihen esimerkiksi sulfonihapporyhmiä, jolloin liittyvät ryhmät korvaavat mm. hydroksyyli- ja epoksiryhmiä.

Jiang *et al.* valmistivat sulfonoitua grafeenia (rGO-SO₃H) pelkistämällä grafeenioksidia ensin natriumhydridillä vedettömässä tetrahydrofuraanissa, minkä jälkeen pelkistetty grafeenioksidi sulfonoitiin 1,3-propaanisultonilla (**24**).³⁸ Sulfonoidun grafeenin rikkipitoisuus oli 5,53 %, joka oli hieman korkeampi kuin pelkistämättöman grafeenioksidin 4,52 %. Valmistettua katalyyttiä käytettiin glukoosin konvertointiin HMF:ksi. Liuottimena konversioreaktioissa käytettiin vettä. Paras saanto HMF:lle oli 28 % ja se saatiin, kun glukoosi reagoi 2 h ajan 200 °C lämpötilassa. Katalyytti todettiin melko stabiiliksi tutkimalla sen uudelleenkäytettävyyttä. Viiden käyttökerran aikana HMF:n saanto putosi 28 prosentista 20 prosenttiin.



24

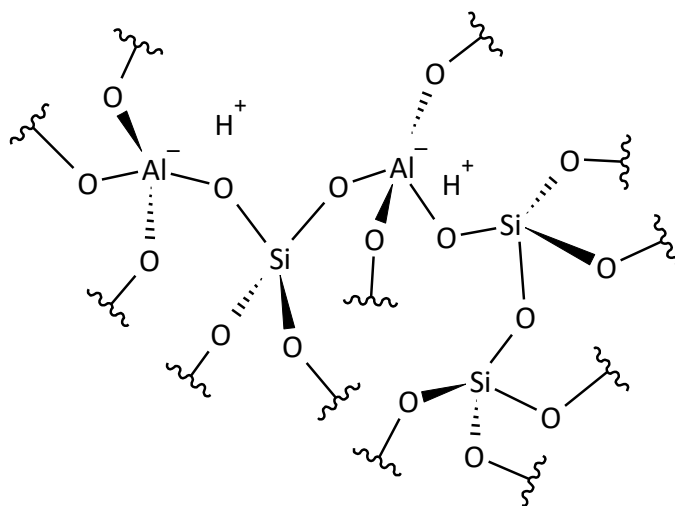
Grafeenia, jonka molekyylit ovat leveydeltään vain nanometrinen kokoisia, kutsutaan nollaulotteiseksi grafeeniksi. Nollaulotteisessa grafeenissa yhdistyy sekä homogeenisten että heterogeenisten katalyyttien hyviä puolia. Sillä on enemmän aktiivisia alueita kuin kaksikulotteisella grafeenilla ja niitä voidaan hienosäätää vielä enemmän reaktiolle sopiviksi. Se liukenee hyvin sekä veteen että useisiin orgaanisiin liuottimiin, jolloin katalysointi tapahtuu samassa faasissa lähtöaineen kanssa. Se on lisäksi helppo erottaa reaktioliuottimesta dialyysillä. Li *et al.* saavuttivat fruktoosin konversioreaktiossa 65 % saannon HMF:lle sulfonoitua nollaulotteista grafeenia käyttäen.²² Katalyytin kokonaishappokonsentraatio oli 4,7 mmol/g ja sulfonihapporyhmien konsentraatio 3,1 mmol/g. Reaktio tehtiin kaksifaasisysteemissä (vesifaasi: 7:3 DMSO/vesi; orgaaninen faasi: 7:3 butanoli/metyyli-isobutyryliketoni) 170 °C lämpötilassa kahden tunnin reaktioajalla. Vastaava reaktio tehtiin myös muille biomassoille, kuten jauhetulle selluloosalle, inuliinille ja glukoosille, joista saadut HMF:n saannot olivat vastaavasti 22, 52 ja 19 %.

Grafeeni voi toimia katalyytissä myös tukirakenteena. Han *et al.* liittivät tutkimuksessaan volframitrioksidia, jota on käytetty myös konversioreaktioiden katalysointiin kiinteänä happona, grafeenioksidiin pelkistysten aikana. Katalyytillä (rGO-

WO₃) saatiin HMF:n saannoksi 84 %, mikä oli parempi kuin käytettäessä katalyyttinä volframitrioksidia (62 %), grafeenioksidia (67 %) tai rikkihappoa (41 %) samoilla reaktio-olosuhteilla. Grafeenin osuus käytetyn rGO-WO₃-katalyytin massasta oli 8,7 %. Liuottimena reaktioissa käytettiin [BMIM]Cl:a, reaktiolämpötila oli 120 °C ja reaktioaika 2 h. HMF:n saanto pysyi yli 80 prosentissa katalyytin viidellä ensimmäisellä käyttökerralla, minkä jälkeen se putosi 74 prosenttiin. rGO-WO₃ oli siis reaktio-olosuhteissa hyvin stabiili. Valmistetulla rGO-WO₃:lla onnistuttiin konvertoimaan fruktoosin lisäksi myös glukoosia ja selluloosaa, jolloin HMF:lle saatiin parhaiksi saannoksi 36 % ja 18 %, vastaavasti.

3.3. Zeoliitit

Zeoliitit ovat huokoisia materiaaleja, joita käytetään katalyytteinä niiden termisen stabiiliuden, säädettävän happamuuden ja muotoselektiivisyytensä takia. Zeoliitteja esiintyy luonnossa mutta niitä on myös syntetisoitu eri käyttötarkoituksia varten. Zeoliitteja käytetään jo paljon katalyytteina öljyn jalostuksessa ja petrokemian teollisuudessa. Erilaisten zeoliittien kiderakenteet eroavat toisistaan jonkin verran³⁹, mutta pääasiallisesti zeoliitit koostuvat pii- ja alumiinioksidista, mutta myös muita alkuaineita voi esiintyä rakenteessa. Pii- ja alumiinioksidi muodostavat huokoisen kiderakenteen, jolla on suuri pinta-ala (Kuva 4). Mikrohuokoset muodostuvat esimerkiksi 8, 10 tai 12 atomin muodostamista rengasrakenteista, joiden halkaisija on joitakin ångströmeja (Kuva 5). Mesohuokoisten zeoliittien huokosten halkaisijat taas ovat nanometrien luokkaa.⁴⁰ Zeoliitin huokoskoko voi vaikuttaa siihen, minkä kokoisten molekyylien reaktioita niillä voidaan katalysoida. Toisaalta huokoskoko voi myös estää sivutuotteiden syntymistä.⁴¹ HMF:n valmistukseen usein käytettyjä zeoliittikatalyytteja ovat esimerkiksi Y-, β-, L- ja ZSM-5-zeoliitit.



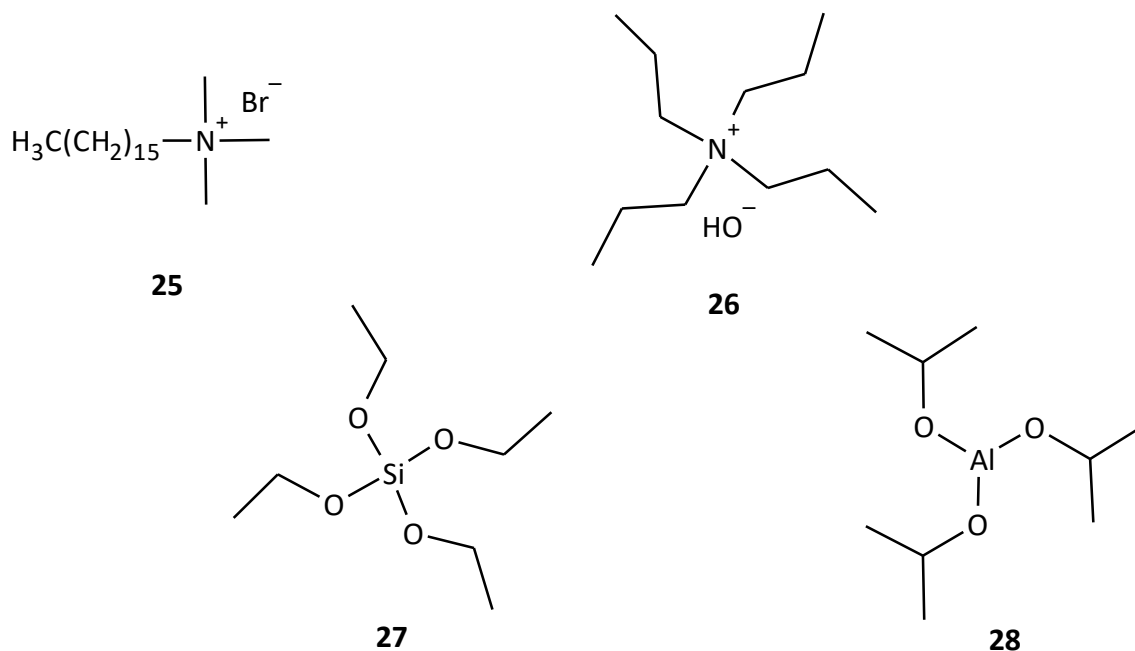
Kuva 4. Zeoliittien rakennetta.²⁶



Kuva 5. Kiderakenne β -zeoliitille, jonka mikrohuokokset muodostuvat 12 atomin renkaista.⁴²

Zeoliitit valmistetaan geelistä, joka koostuu orgaanisesta templaattiaineesta, pii- ja alumiinioksidin lähteistä, vahvasta emäksestä (esimerkiksi NaOH tai KOH) ja vedestä. Templaattimolekyylit ohjaavat kiderakenteen muodostumista, jotta zeoliitista saadaan huokoinen. Mesohuokoisten zeoliittien valmistuksessa ohjaamiseen on käytetty esimerkiksi sentrimoniumbromidia **(25)** ja mikrohuukoille tetrapropyliammoniumhydroksidia **(26)**. Piioksidin lähteenä on yleensä tetraetyyliortosilikaatti **(27)** ja alumiinioksidin esimerkiksi alumiini-isopropoksidi **(28)** tai NaAlO_2 . Geeliä kuumennetaan noin $180\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, jossa se muodostaa halutun kiderakenteen. Lopuksi zeoliitti pestään ja kalsinoidaan yli 500 asteen lämpötilassa.^{43,44} Kaupalliset zeoliitit ovat yleensä ammoniummuodossa, jolloin ne pitää aktivoida ennen käyttöä. Aktivointi tehdään kalsinoimalla, jolloin ammoniakki poistuu ja zeoliittiin jäävät

ainoastaan vetyionit, eli esimerkiksi $\text{NH}_4\text{-Y}$:sta tulee H-Y . Zeoliitin H -muoto on katalyyttisesti aktiivisempi happokatalysoiduissa reaktioissa sillä ne irrottavat protonin reaktioliuokseen ammoniummuotoa helpommin.⁴¹



Zeoliiteissa on sekä Lewis- että Brønsted-happoalueita, minkä takia niitä käytetään etenkin glukoosin konvertointiin HMF:ksi. Alumiini toimii Lewis-happona ja rakenteessa esiintyvät vetyionit toimivat Brønsted-happoina.⁴⁵ Ideaalinen mikrohuokoskoko monosakkaridien konvertointiin HMF:ksi on noin 6 Å.²⁶ Taulukko 3 on esitetty eräitä hiilihydraattien konversioreaktioissa käytettyjä katalyyttejä, niiden ominaisuuksia sekä niiden annostus reaktioseoksessa. Taulukko 4 on esitetty reaktio-olosuhteet, joilla on saavutettu kunkin tutkimuksen paras saanto HMF:lle.

Taulukko 3. Konversioreaktioissa käytettyjä zeoliittikatalyytteja sekä niiden annostukset parhaan saannon saamiseksi.

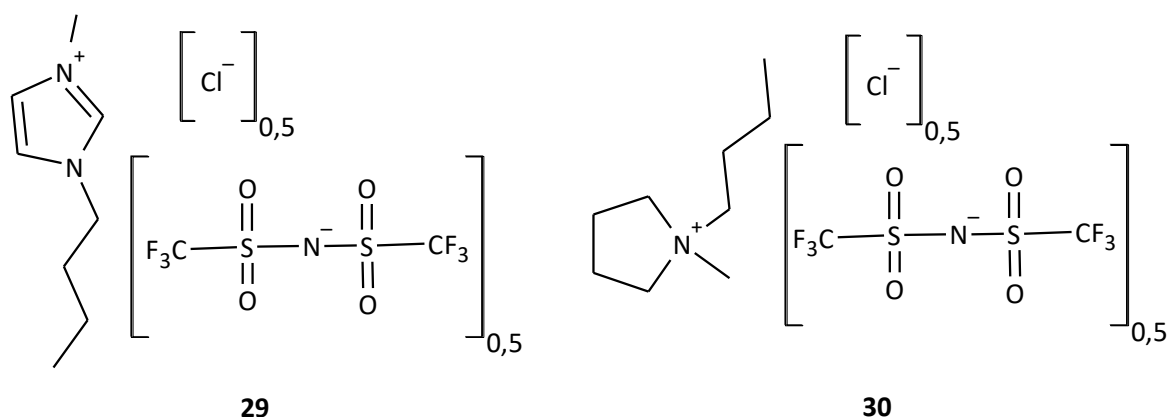
Katalyytti	Zeoliitti	Si/Al	Keskimmääräine n huokoskoko	Lähtöaine	Katalyytin määrä (mg)	Lähtöaineen määrä (mg)	
1	H-Y + NHC-CrCl ₂	10,2	7,6 nm	Selluloosa	100 + 12,5	100	⁹
2	Y		7,35 Å	Fruktoosi	200	500	⁴³
3	H-Y	5,1		Fruktoosi	100	50	⁴¹
4	H-ZSM-5	50	5-6 Å	Glukoosi	100 mg/ml	0,28 M	²⁶
5	NEEDLE-LTL + CaCl ₂	3,00-4,23	7,1 Å	Glukoosi	50 + 925	150	⁴⁶

Taulukko 4. Zeoliiteilla katalysoitujen konversioreaktioiden reaktio-olosuhteet ja HMF-saannot.

Katalyytti	Lähtöaine	Katalyytti	Liuotin	T(°C)	Aika (h)	HMF saanto (%)	
1	Selluloosa	H-Y + NHC-CrCl ₂	[BMIM]Cl	120	6+6	47	⁹
2	Fruktoosi	Y	DMSO/H ₂ O 1:1	160	0,3	49	⁴³
3	Fruktoosi	H-Y	[BMIM][Cl] _{0,5} [NTF ₂] _{0,5}	80	5	73	⁴¹
3	Glukoosi	H-Y	[BMPYRR][Cl] _{0,5} [NTF ₂] _{0,5}	120	4	38	⁴¹
3	Sakkaroosi	H-Y	[BMPYRR][Cl] _{0,5} [NTF ₂] _{0,5}	120	3	62	⁴¹
4	Glukoosi	H-ZSM-5	[BMIM]Cl	110	8	45	²⁶
5	Glukoosi	NEEDLE-LTL + CaCl ₂	H ₂ O/MIBK 1,5:3,5	175	1,5	63	⁴⁶

Marullo *et al.* saivat tutkimuksessaan fruktoosia konvertoimalla 73 % saannon HMF:lle käyttämällä H-Y-zeoliittia katalyyttinä (Taulukko 3, katalyytti 3).⁴¹ Liuottimena reaktiossa käytettiin 1-butyyl-3-metyyli-imidatsolikloridin ja 1-butyyl-3-metyyli-imidatsolibis(trifluorometaanisulfonyyli)imidin seosta ([BMIM][Cl]_{0,5}[NTF₂]_{0,5}) (29). Reaktiolämpötila oli 80 °C ja -aika 5 h. Esikäsittelemällä reaktioseosta ultraäänellä

reaktiosta saatiin 71 % saanto lämpötilassa 40 °C ja vain 30 min reaktioajalla. Ultraäänen käyttö esikäsitteilyyn ei vaikuttanut reaktion konversioon tai selektiivisyyteen mutta reaktion vaatima energiankulutus putosi 99%. Reaktio voitiin tehdä myös glukoosille ja sakkaroosille saannoilla 38 % ja 62 %, vastaavasti. Glukoosin ja sakkaroosin reaktioille käytettiin liuottimena 1-butyyl-1-metyylipyrroliniumkloridin ja 1-butyyl-1-metyylipyrroliniumbis(trifluorometaanisulfonyyli)imidin seosta ([BMPYRR][Cl]_{0,5}[NTF₂]_{0,5}) (**30**).



Koska zeoliiteilla ei ainoana katalyyttinä saada HMF:lle kovin hyviä saantoja⁴⁷, voidaan niitä käyttää yhdessä metallisuolan kanssa. Tan *et al.* käyttivät tutkimuksessaan zeoliittia (Taulukko 3, katalyytti 1) yhdessä CrCl₂:n kanssa, jotta selluloosan konversioreaktio HMF:ksi voitiin tehdä lievemmissä olosuhteissa kuin pelkkää suolaa käyttämällä.⁹ Etenkin käytettäessä lähtöaineena selluloosaa lievemmat reaktio-olosuhteet paransivat HMF:n selektiivisyyttä. Korkea lämpötila (250-400 °C) ja paine (10 MPa) edesauttavat sivutuotteiden syntymistä. Tutkimuksessa HMF:n saannoksi saatiin 47 %, mikä on hyvä saanto, kun lähtöaineena käytetään selluloosaa, normaalipaineessa vain 120 °C lämpötilassa. Lisäksi selluloosan konsentraatio [BMIM]Cl:ssa oli jopa 6 m-%, mikä on useille reaktiosysteemeille liian korkea hyvän saannon saamiseen. Ginés-Molina *et al.* taas käyttivät reaktiossa kalsiumkloridia yhdessä zeoliitin kanssa (Taulukko 3, katalyytti 5).⁴⁶ Kalsiumionit siirtävät glukoosin anomeerien tasapainoa α-D-glukopyranoosin suuntaan, joka reagoi HMF:ksi helpommin kuin β-D-glukopyranoosi.

Zeoliittien katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi niihin voidaan liittää muita alkuaineita ja ryhmiä. HMF:n valmistusta varten modifikaatioilla pyritään lisäämään Lewis- ja/tai Brønsted-happoa katalyytin kokonaishappamuuden kasvattamiseksi. Rakenteeseen

voidaan liittää esimerkiksi metalleja, kuten kromia tai tinaa, tai sulfonihapporyhmiä.^{47,48} Yleensä liitetyt ionit korvaavat zeoliitin vetyioneja, mutta myös kiderakenteen atomeja voidaan korvata toisilla.^{17,49} Taulukko 5 on esitetty eräitä modifioituja zeoliitteja, joita on käytetty glukoosin konversioreaktioissa katalyytteinä. Taulukko 6 on esitetty näillä katalyyteillä glukoosista saatuja saantoja HMF:lle ja reaktioiden olosuhteet.

Taulukko 5. Glukoosin konversioreaktioissa käytetyt modifioidut zeoliitit ja niiden annostus reaktioseoksessa.

Katalyytti	Zeoliitti	Lisätyn ryhmän määrä	Happamuus (mmol/g)	Katalyytin määrä/ lähtöaineen määrä	
6	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -HZSM	ZrO ₂ 5-10 %	0,237	0,33	45
7	HSO ₃ -ZSM-5	S 1,7 %	2,78	0,3	47
8	Cr-β	Cr 0,35 %	1,14	0,2	17
9	Cu-Cr/ZSM-5	Cr 0,2 %; Cu 0,6 %	2,35	0,2	44
10	[Sn,Al]-β	Si/Al 107, Si/Sn 36		0,2	49
11	Sn-MCM-41	Si/Sn 63		1	48

Taulukko 6. Modifioiduilla zeoliiteilla katalysoitujen glukoosin konversioreaktioiden reaktio-olosuhteet ja HMF-saannot.

Katalyytti	Zeoliitti	Liutotin	T(°C)	Aika (h)	HMF saanto (%)	
6	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -HZSM	NaCl-H ₂ O/DMSO,	195	1,5-2	61	45
7	HSO ₃ -ZSM-5	H ₂ O/DMSO 2:1	140	4	54	47
8	Cr-β	H ₂ O/THF 1:3	150	1,5	72	17
9	Cu-Cr/ZSM-5	DMSO	140	4	50	44
10	[Sn,Al]-β	H ₂ O/DMSO 1:3	60	4	37	49
11	Sn-MCM-41	[EMIM]Br	110	4	70	48
11	Sn-MCM-41	[EMIM]Br	110	4	80	48

Modifioimalla zeoliittia voidaan vaikuttaa sen happamuuden lisäksi sen Lewis- ja Brønsted-happoalueiden määrän väliseen suhteeseen (L/B). Xu *et al.* tutkivat suhteen vaikutusta HMF:n saantoon modifioimalla β-zeoliittia kromilla.¹⁷ Tutkimuksessa β-zeoliittiin liitettiin eri määriä kromia, jolloin zeoliittien H⁺-ioneja korvautui Lewis-happona toimivilla Cr³⁺-ioneilla. HMF:n saanto oli paras katalyytille 0,4-Cr/β (Taulukko 5, katalyytti 8), jonka kromipitoisuus oli noin 0,4 %. Katalyytin kokonaishappamuus ei ollut tutkituista katalyyteistä suurin, mutta sen L/B oli 1,5. Katalyytin kromipitoisuus oli 0,35 %. HMF:n saanto kasvoi L/B 1,5 saakka, mutta suuremmilla suhdeluvuilla saanto laski jyrkästi.

Li *et al.* liittivät tutkimuksessaan β-zeoliitin kiderakenteeseen tinaa poistamalla ensin osan zeoliitin alumiiniatomeista typpihappokäsittelyllä.⁴⁹ Tina liitettiin alumiinin tilalle tinakloridihöyryllä, jonka kantajakaasuna käytettiin typpikaasua. Paras HMF:n saanto glukoosin konversiosta saatiin katalyytillä [Sn, Al]-β(100) (Taulukko 5, katalyytti 10), jonka Si/Al suhde oli 107 ja Si/Sn suhde 36. Vastaava katalyytti valmistettiin myös L-zeoliitista, jolla saatiin HMF:lle samansuuruinen saanto kuin modifioidulla β-zeoliitilla. Lisäksi zeoliitille tehtiin vastaava modifikaatio käyttämällä tinan sijasta titaania mutta saannot titaanilla modifioiduilla katalyyteillä eivät olleet yhtä hyviä kuin tinalla, korkeintaan 18 %.

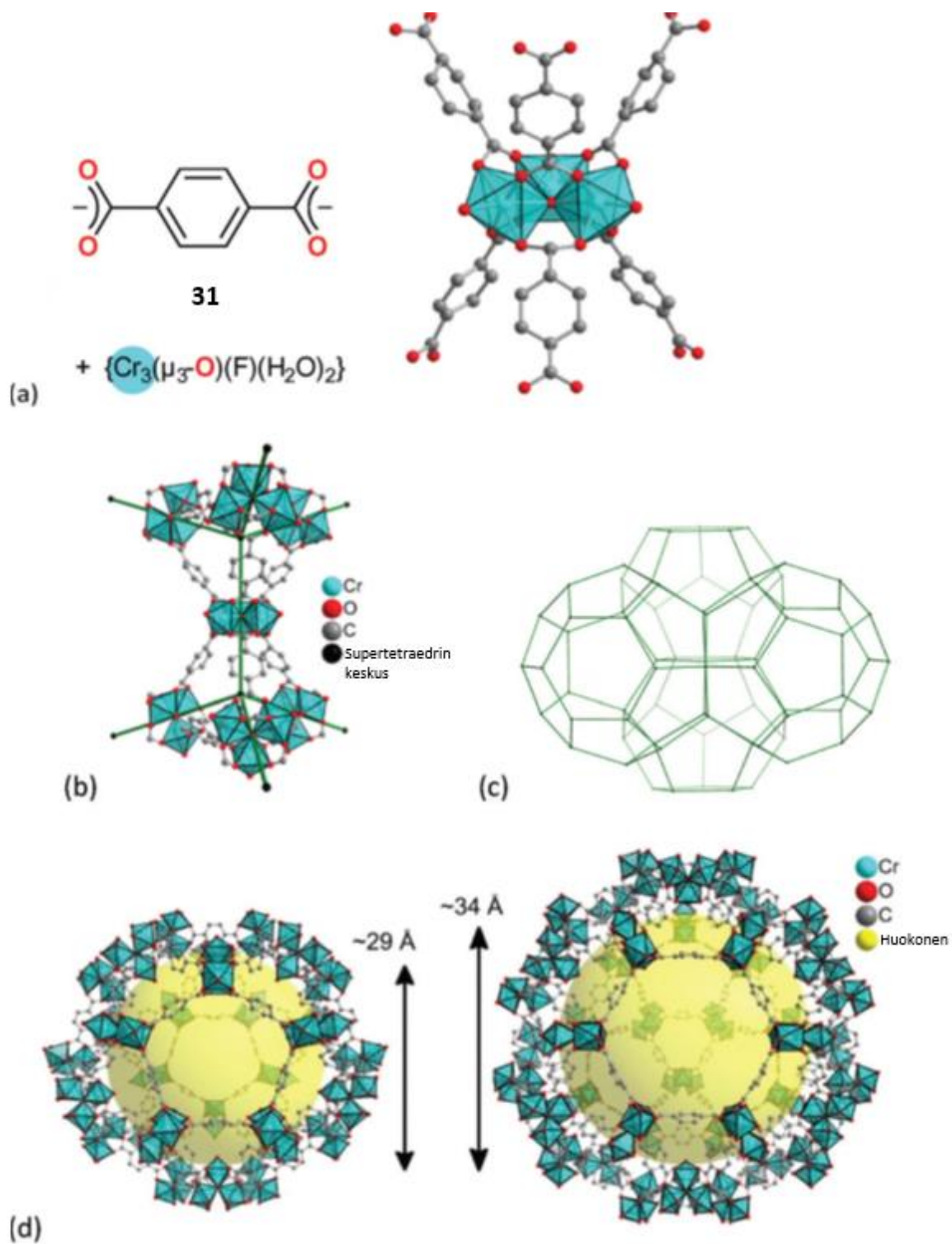
Zeoliittipohjaiset katalyytit ovat hyvin stabiileja, joten niiden katalyyttinen aktiivisuus säilyy hyvin useiden käyttökertojen jälkeen. Esimerkiksi tinalla modifioidun Sn-MCM-41-katalyytin (Taulukko 5, katalyytti 11) saannot putosivat viiden käyttökerran aikana 70 prosentista 65 prosenttiin ja tinan osuus zeoliitissa putosi vain hieman. Katalyytti tuli kuitenkin kalsinoida käyttökertojen välissä tai reaktion saanto putosi rajusti. Katalyytti kalsinoitiin, jotta pinnasta saatiin poistettua adsorboitunut orgaaninen aines, joka aiheutti katalyytin deaktivoitumista.⁴⁸ Kromilla ja kuparilla modifioitu zeoliitti Cu-Cr/ZSM-5 (Taulukko 5, katalyytti 9) oli myös hyvin stabiili. Viiden käyttökerran aikana HMF:n saanto putosi vain noin prosenttiyksikön verran.⁴⁴ Myös sulfonihapporyhmillä modifioitu HSO₃-ZSM5 katalyytti (Taulukko 5, katalyytti 7) säilytti aktiivisuutensa viiden käyttökerran aikana, jolloin HMF:n saanto laski kahden prosenttiyksikön verran.⁴⁷

3.4. Metalliorgaaniset tukirangat

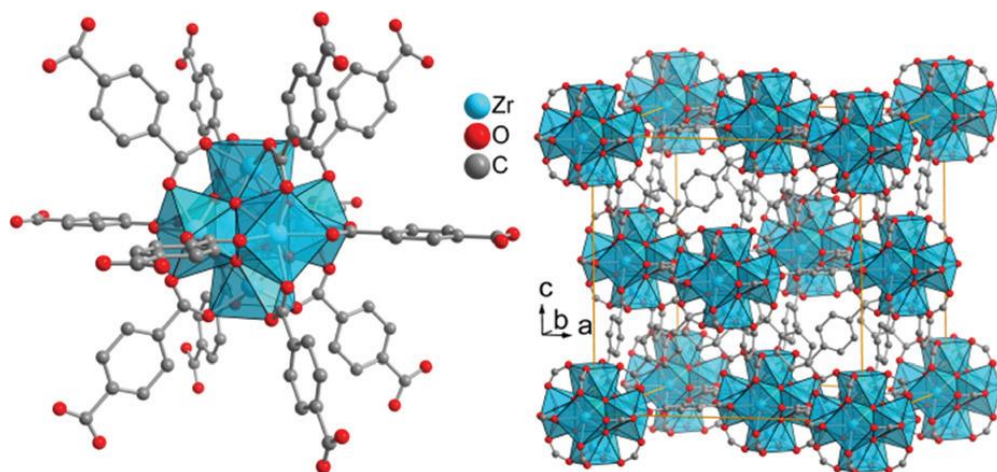
Metalliorgaaniset tukirangat (metal-organic framework (MOF)) ovat metalliatomeista tai metalliklustereista ja niiden välisistä orgaanisista ligandeista muodostuvia huokoisia materiaaleja. Niistä käytetään myös nimitystä huokoiset koordinaatiopolymeerit. MOF-katalyytteja verrataan usein zeoliitteihin samankaltaisen rakenteen ja ominaisuuksien takia. Zeoliitit ovat MOF:ja termisesti ja kemiallisesti kestävämpiä, mutta MOF-katalyyttien pinta-ala sekä huokoset ovat suurempia, ja metallien osuus niissä suurempi. Lisäksi niiden rakenteita on helpompi hienosäätää, sillä sekä metallit että orgaaniset ligandit voidaan valita tarkoituksen mukaisiksi. Orgaaniset ligandit ovat yleensä anionisia di- tai trikarboksylaatteja. Metallit ja ligandit voivat muodostaa monia erilaisia kiderakenteita, minkä perusteella MOF-katalyytit jaetaan eri tyyppeihin.⁵⁰

Fruktoosin konversioreaktiossa HMF:ksi syntyy vettä, joten reaktion katalysointiin käytetyn MOF-katalyytin tulisi kestää vettä, minkä takia vain harvat sopivat konversioreaktion katalyytiksi. Parhaiten vettä kestäviä ja paljon käytettyjä MOF-katalyytteja ovat esimerkiksi MIL-101Cr, MIL-53Al, MIL-53NH₂, UiO-66Zr, UiO-66-NH₂ ja UiO-67. MIL on lyhenne sanoista Materials Institute Lavoisier. MIL-tyyppiset MOF-katalyytit koostuvat pääasiassa trivalenttisista metalli-ioneista, kuten Cr³⁺, Fe³⁺ tai Al³⁺, ja bentseenidikarboksylaattista (**31**). Kuva 6 on esitetty rakenne MIL-101Cr:lle. Kromi-ionit muodostavat klustereita, joissa kussakin on kolme vapaata happiatomia (μ_3 -O) (Kuva 6a).

Klusterit liittyvät toisiinsa bentseenidikarboksylaatin avulla muodostaen supertetraedrejä (Kuva 6b), joista huokoinen kehikko rakentuu kuvan mukaisesti (Kuva 6c, d). UiO taas tulee sanoista University of Oslo. Kuva 7 on esitetty UiO-66Zr rakenne, joka koostuu kuuden Zr-atomin muodostamista oktaedrisista klustereista. Klusterit liittyvät toisiinsa bentseenidikarboksylaatin välityksellä muodostaen pintakeskisen kuutiollisen rakenteen.⁵⁰



Kuva 6. MIL-101Cr:n rakenne; a) bentseenidikarboksylaatti ja trinukleaarinen rakennusyksikkö; b) supertetraedri; c) mesohuokoinen tukiranka; d) pieni häkki viisikulmaisilla tahkoilla ja suuri häkki viisi- ja kuusikulmaisilla tahkoilla.⁵⁰



Kuva 7. UiO-66Zr:n rakennusyksikkö heksanukleaarisella metalliklusterilla ja pintakeskinen kuutiollinen kiderakenne.⁵⁰

MOF-katalyytteja valmistetaan sekoittamalla metallisuolaa ja bentseenidikarboksylaattia keskenään liuottimeen. Metallisuolan ja bentseenidikarboksylaatin ainemäärät ovat seoksessa joko samat tai metallin ainemäärä on kaksinkertainen bentseenidikarboksylaattiin nähden. Liuottimena valmistuksessa käytetään joko DMF:a tai hapanta vesiliuosta. Happona liuoksessa voidaan käyttää esimerkiksi etikkahappoa tai suolahappoa. Kiderakenne syntyy, kun seosta kuumennetaan noin 100-200 °C lämpötilassa esimerkiksi 24 h ajan, mutta myös pidempiä ja lyhyempiä reaktioaikoja on käytetty.^{19,25,32,42,51,52}

MOF-katalyyttien metallialueet voivat toimia reaktioissa Lewis-happoina, ja orgaaniset ligandit tai metallien vesiligandit ($\mu_3\text{-OH}$) Brønsted-happoina. Brønsted-happamuutta voidaan lisätä liittämällä esimerkiksi sulfonihapporyhmiä orgaanisiin ligandeihin. Vastaavasti emäksisyyttä voidaan lisätä liittämällä aminoryhmiä.¹⁹ Ryhmät voidaan liittää joko syntetisoinnin jälkeen, tai käyttämällä synteessissä ligandeja, joiden rakenteeseen on jo liitetty esimerkiksi sulfonihappo- tai ammoniumryhmiä. Taulukko 7 on esitetty HMF:n valmistuksessa käytettyjä MOF-katalyytteja sekä niiden annostus reaktioseoksessa. Taulukko 8 on esitetty katalyyteillä saadut saannot HMF:lle ja reaktio-olosuhteet, joilla paras saanto saavutettiin. Gong *et al.* havaitsivat tutkimuksessaan (Taulukko 7, katalyytti 4), että katalyytin pinta-alalla oli suuri vaikutus sen katalyyttiseen aktiivisuuteen konversioreaktioissa.³⁰ Amiini- tai sulfonihapporyhmillä modifioitujen UiO-66-katalyyttien

pinta-alat (1045 ja 515 m²/g) olivat selvästi pienempiä kuin modifioimattoman katalyytin (1650 m²/g), ja niiden avulla saadut saannot huononivat, kun katalyytin pinta-ala pieneni. Pinta-alalla oli positiivinen vaikutus saantoihin, kun katalyytti oli polydopamiinilla modifioitun yksikerroksisen hiilinitriditukimateriaalin (C₃N₄PDA) pinnalla (Taulukko 7, katalyytti 5).¹⁹

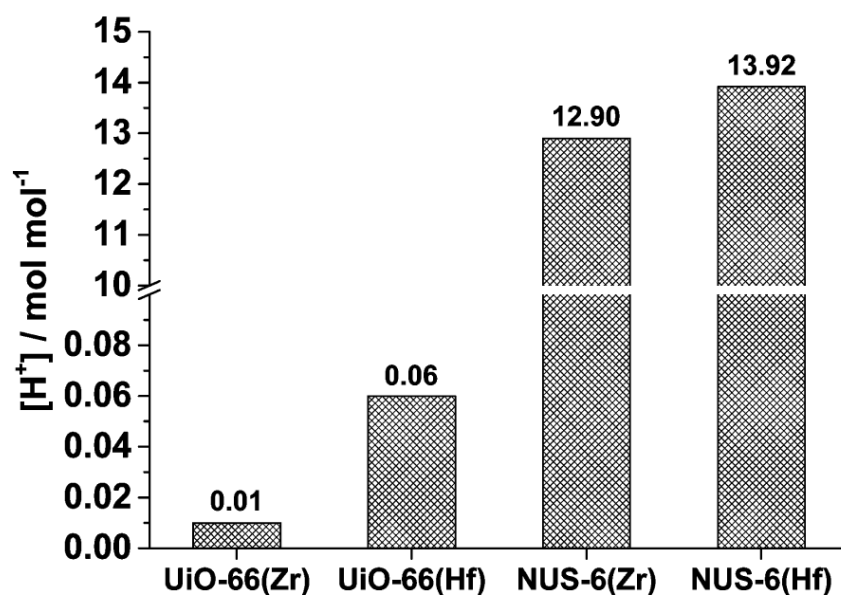
Taulukko 7. Konversioreaktioissa käytettyjä MOF-katalyytteja ja niiden annostus reaktioseoksessa.

Katalyytti	MOF	Happamuus (mmol/g)	Pinta-ala (m ² /g)	Lähtöaine	Katalyytin määrä/ lähtöaineen määrä	
1	MIL-101Cr-SO ₃ H	0,60	1757	Fruktoosi	0,6	53
2	MIL-101Cr-SO ₃ H	1,16	1700	Glukoosi	1	32
3	MIL-88(Fe,Sc)	0,36	16	Glukoosi	0,13	51
4	UiO-66		1650	Glukoosi	0,1	30
5	UiO-66-NH ₂ -SO ₃ H-C ₃ N ₄ PDA	0,56 (emäksisyys 0,28)	301,84	Glukoosi	1,2	19
6	NUS-6Hf	13,92 mol/mol	530	Fruktoosi	1	54
7	NU-1000-PO ₄			Glukoosi	0,055	55
8	MDC-SO ₃ H	1,67	0,886 * 10 ⁻³	Fruktoosi	0,5	25
9	Beta-UiO-66-NH ₂		919	Sakkaroosi	0,3	42

Taulukko 8. MOF-katalysoitujen konversioreaktioiden reaktio-olosuhteet ja HMF-saannot.

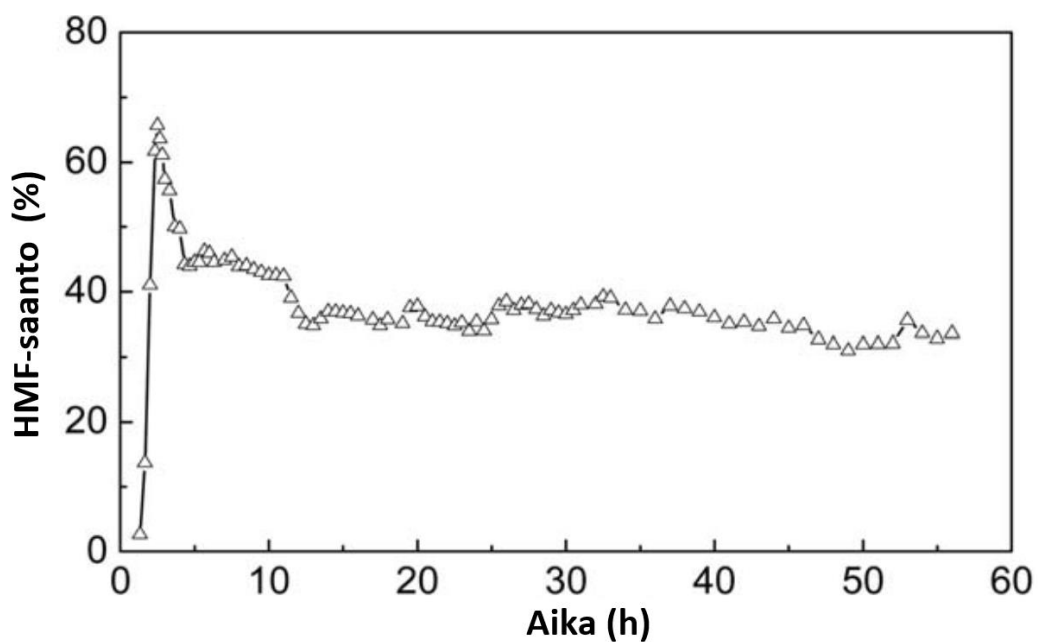
Katalyytti	Lähtöaine	MOF	Liutotin	T(°C)	Aika (h)	HMF saanto (%)	
1	Fruktoosi	MIL-101Cr-SO ₃ H	DMSO	120	1	90	53
1	Glukoosi	MIL-101Cr-SO ₃ H	DMSO	120	2	7	53
2	Glukoosi	MIL-101Cr-SO ₃ H	GVL/vesi 9:1	150	2	39	32
3	Glukoosi	MIL-88(Fe,Sc)	DMSO	140	3	24	51
4	Glukoosi	UiO-66	DMSO/vesi 39:1	160	0,5	37	30
5	Glukoosi	UiO-66-NH ₂ -SO ₃ H	<i>i</i> -PrOH/DMSO 9:1	120	6	54	19
6	Fruktoosi	NUS-6Hf	DMSO	100	1	98	54
7	Glukoosi	NU-1000-PO ₄	2-PrOH/vesi 9:1	140	7	64	55
8	Fruktoosi	MDC-SO ₃ H	<i>i</i> -PrOH/DMSO 9:1	120	2	89	25
9	Sakkaroosi	Beta-UiO-66-NH ₂	DMSO	120	6	98	42

MOF-katalyyttien metalliklustereiden Brønsted-happamuuteen voidaan vaikuttaa valmistamalla niitä eri metalleista. Hu *et al.* valmistivat NUS-6 MOF-katalyytin zirkoniumin sijaan hafniumista.⁵⁴ Hf-O-sidoksen dissosioitumisenergia on korkeampi kuin Zr-O-sidoksella, mikä tekee metalliklustereiden μ_3 -OH-ryhmistä happamampia. Sekä NUS-6- että UiO-66-pohjaiset MOF-katalyytit olivat happamampia, kun ne valmistettiin zirkoniumin sijaan hafniumista (Kuva 8). Molemmilla NUS-6-pohjaisilla katalyyteillä fruktoosin konversio oli yli 99 % mutta selektiivisyydessä oli suuri ero. NUS-6Hf-katalyytillä HMF:n saannoksi saatiin 98 % (Taulukko 7, katalyytti 6), kun taas NUS-6Zr-katalyytillä saanto oli vain 62 %. Zirkoniumin korvaaminen hafniumilla ei vaikuttanut katalyytin termiseen tai kemialliseen stabiiliuteen.

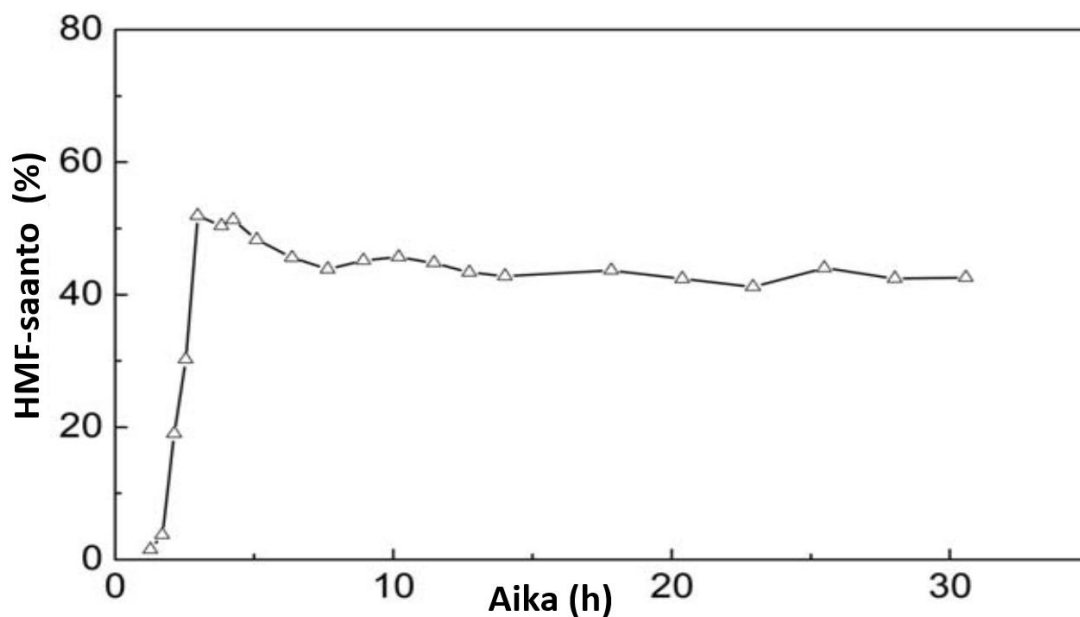


Kuva 8. UiO-66- ja NUS-6-katalyyttien zirkonium- ja hafniumpohjaisten katalyyttien happamuudet.⁵⁴

Su *et al.* käyttivät HMF:n valmistukseen glukoosista jatkuvassa reaktiossa katalyyttiä MIL-101Cr-SO₃H (Taulukko 7, katalyytti 2).³² Reaktio tehtiin kiintopetireaktorissa 30 mm pituisella katalyyttipedillä 152 °C lämpötilassa. Glukoosin konsentraatio γ-valerolaktoni/vesi-liuoksessa oli 10 mg/ml ja liuoksen virtausnopeus 0,1 ml/min. Saanto oli ensimmäisten tuntien aikana korkea, yli 60 %, mutta tasaantui sen jälkeen 35 ja 45 % välille (Kuva 9). Saanto pysyi vakaana yli 40 tunnin ajan, mikä tarkoittaa, että katalyytti oli hyvin stabiili. Kun virtausnopeutta nostettiin reaktorissa nopeuteen 0,4 ml/min, reaktion alkusaanto oli pienempi mutta pysyi sen jälkeen hieman korkeammalla kuin pienemmällä virtauksella (Kuva 10). Myös reaktion viive putosi 94 minuutista 24 minuuttiin. Lisäksi katalyytti voitiin regeneroida reaktorissa vedellä ja metaanilla (1 ml/min, 10 min).



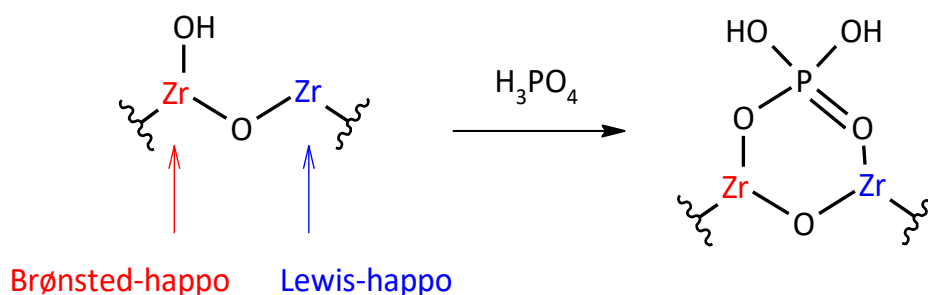
Kuva 9. HMF:n saanto jatkuvassa MIL-101Cr-SO₃H-katalysoidussa glukoosin konversioreaktiossa 60 tunnin aikana, kun liuoksen virtausnopeus oli 0,1 ml/min.³²



Kuva 10. HMF:n saanto jatkuvassa MIL-101Cr-SO₃H-katalysoidussa glukoosin konversioreaktiossa 30 tunnin aikana, kun liuoksen virtausnopeus oli 0,4 ml/min.³²

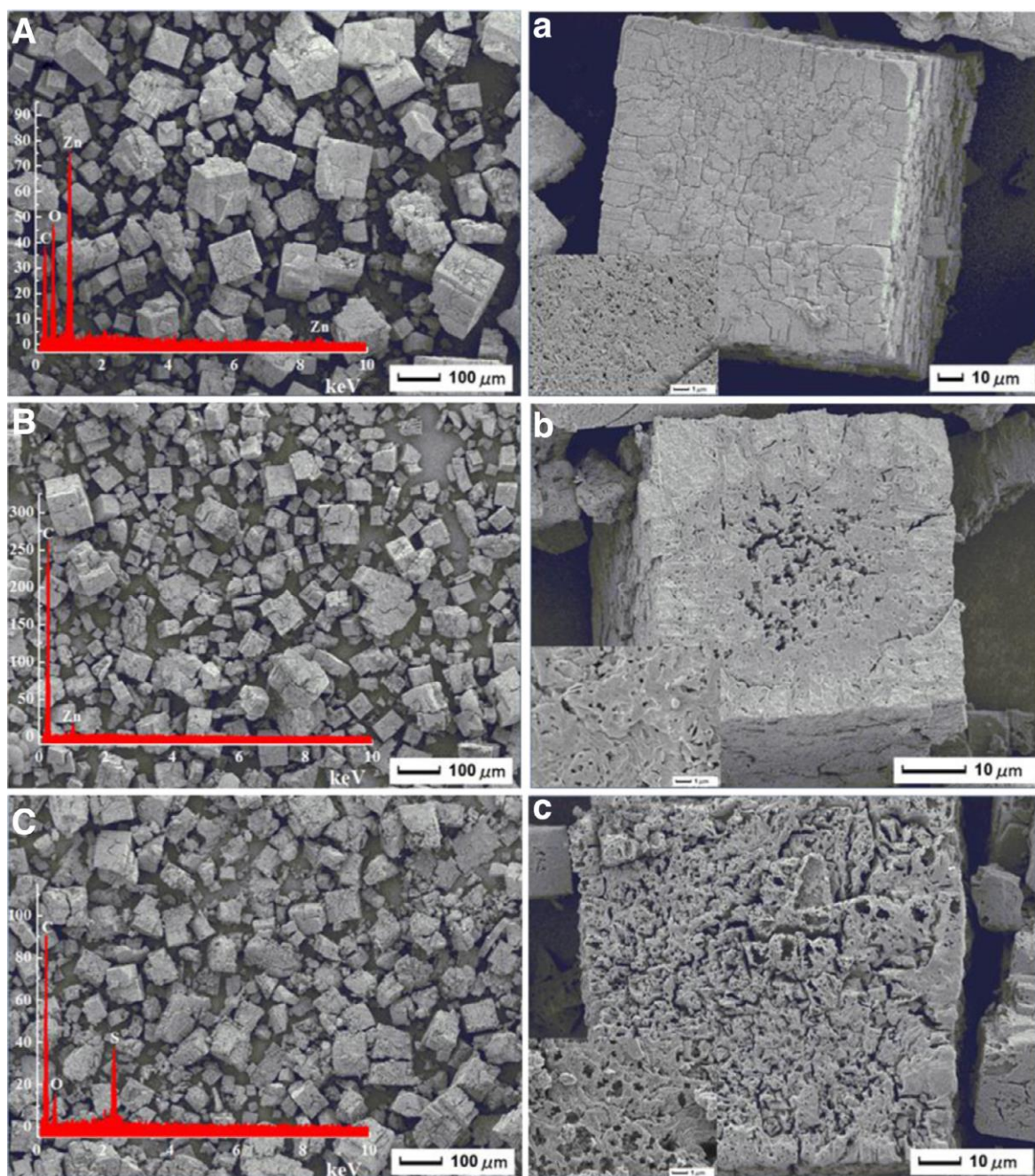
Myös metallialueille voidaan liittää happamia ryhmiä ligandeiksi. Yabushita *et al.* valmistivat katalyytin modifioimalla NU-1000 MOF-katalyyttia fosforihapolla (Taulukko 7,

no 7).⁵⁵ Orgaanisten ligandien sijasta divetyfosfaattiryhmä liittyi MOF-katalyytin metalliklusteriin ligandiksi kahteen zirkoniumatomiin (Kaavio 6). Modifikaation tarkoituksena oli alentaa katalyytin Lewis-happamuutta pitäen samalla Brønsted-happamuus entisellään. Fosfaatti-ryhmät heikentävät katalyytin Lewis-happoalueita ja lisäävät Brønsted-happamia OH-ryhmiä. Vaikka glukoosin isomerisaatio fruktoosiksi vaatii katalyytiltä Lewis-happamuutta, liian korkea Lewis-happamuus edesauttaa humiinien syntymistä. Paras HMF:n saanto glukoosista (64 %) saatiin katalyytillä, jonka μ_3 -OH-ryhmistä puolet oli korvattu fosfaattiryhmillä.



Kaavio 6. Fosforihapon liittyminen NU-1000 MOF:n metalliklusteriin.⁵⁵

Jin *et al.* käyttivät konversioreaktion katalyyttinä sulfonoitua MOF-johdettua hiiltä (MOF-derived carbon (MDC)) (Taulukko 7, katalyytti 8).²⁵ MDC:t ovat MOF-katalyytteja termisesti kestävämpiä, niiden huokoset ovat suurempia ja niissä on enemmän variaatiota. MDC:tä valmistetaan MOF-materiaaleista yksinkertaisella lämpökäsittelyllä. Tutkimuksen katalyytti valmistettiin MOF-5:stä, joka valmistettiin sinkkinitratista ja bentseenidikarboksylaattista. MOF-5:tä lämmitettiin ensin 200 °C:ssa 2 h ajan kosteuden poistamiseksi. Lämpötila nostettiin 600 °C:een 4 h ajaksi C/ZnO-komposiitin muodostamiseksi, ja lopuksi lämpötila nostettiin vielä 900 °C:een 2 h ajaksi, jolloin suurin osa sinkistä haihtui katalyytistä. Lopullisessa katalyytissä ei siis ollut juurikaan metallia jäljellä. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvasta nähtiin, miten lämpökäsittely ja sulfonointi kasvattivat katalyytin huokoskokoa (Kuva 11). Valmistetulla katalyytillä katalysoitiin isopropanoli-DMSO-liuoksessa tehty fruktoosin konversioreaktio, jonka saannoksi saatiin 89 %. Viiden käyttökerran aikana reaktion saanto putosi 10 %-yksikköä, mikä yhdistettiin katalyytin rakenteen pieneen hajoamiseen ja sulfonihapporyhmien irtoamiseen.



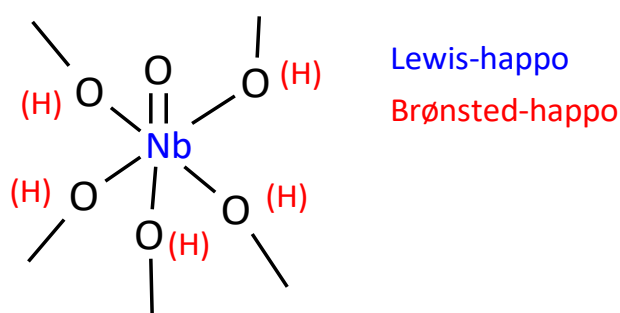
Kuva 11. Pyyhkäiselektronimikroskooppikuvia: a) MOF-5; b) MOF-johdettu hiili; c) sulfonoitu MOF-johdettu hiili. ²⁵

Happamia molekyylejä voidaan myös teljetä huokosten sisään MOF:n synteessin aikana.⁵⁰ Rani *et al.* valmistivat tutkimuksessaan UiO-66-pohjaisen katalyytin (Taulukko 7, katalyytti 9), jonka rakenteeseen sidottiin modifioitua β -zeoliittia (Beta- $C_2H_6-NHCO-C_2H_4-COOH$).⁴² Katalyyttiä käytettiin sakkaroosin konvertointiin HMF:ksi DMSO-liuoksessa, jolloin reaktion saannoksi saatiin 98 %. Epäorgaanisten komponenttien kuten zeoliittien

liittäminen parantaa MOF:n stabiiliutta ja siten parantaa mahdollisuutta uudelleenkäyttöön. Viiden käyttökerran aikana valmistetun katalyytin pinta-ala tai huokoskoot eivät muuttuneet, eikä XRD-diffraktogrammissa havaittu muutoksia. Katalyytissä ei siis havaittu humiineja, joten pesu vedellä, MIBK:lla ja etanolilla käyttökertojen välillä poistivat mahdolliset kertymät.

3.5. Metallioksidit

Metallioksidit, kuten WO_3 , TiO_2 , ZrO_2 ja Nb_2O_5 , ovat edullisia katalyyttejä, joilla on vedenkestäviä Lewis-happoalueita ja hienosäädettävä happamuus.²⁹ Metallioksideja on kaupallisesti saatavilla tai niitä voidaan valmistaa muista metallisuoloista, kuten klorideista. Metallikloridit liuotetaan veteen avoimessa astiassa, jolloin metallioksidi saostuu ilman vaikutuksesta. Vesiliuoksesta voidaan myös tehdä emäksinen, mikä edistää saostumista.^{29,56,57} Metallioksideissa Lewis-happoalueita on niiden siirtymämetalliatomeissa ja Brønsted-happamuutta tuovat rakenteen vetyatomit, joita esiintyy happiatomien yhteydessä (Kuva 12).⁵⁸ Metallioksidien heikkous kiinteinä happokatalyytteinä on toisinaan liian matala Brønsted-happamuus, että niillä voitaisiin saada hyviä saantoja HMF:n valmistuksessa. Tällöin reaktioissa voidaan käyttää mineraalihappoa, kuten HCl tai H_3PO_4 , apuna dehydrausreaktion katalysointiin.²⁸ Taulukko 9 on esitetty metallioksidipohjaisilla katalyyteillä saatuja HMF:n saantoja.



Kuva 12. Lewis- ja Brønsted-happoalueet niobiumoksidissa.⁵⁸

Taulukko 9. Metallioksideilla katalysoitujen konversioreaktioiden reaktio-olosuhteet ja HMF-saannot.

Katalyytti	Lähtöaine	Metallioksidi	Liutotin	T(°C)	Aika (min)	HMF saanto (%)	
1	Fruktoosi	Nb ₂ O ₅	DMSO	130	120	47	59
2	Glukoosi	Nb ₂ O ₅ + HCl	THF/vesi 4:1	130	120	46	56
3	Glukoosi	Nb ₂ O ₅	DMSO	150	240	59	58
4	Glukoosi	Al ₂ O ₃ -b-0,05 ^a	[EMIM]Br	140	180	49	21
5	Fruktoosi	HTaWO ₆	DMSO	140	30	67	60
6	Glukoosi	WO ₃ + HCl	THF/vesi	120	240	55	29
7	Fruktoosi	rGO-WO ₃	[BMIM]Cl	120	120	84	37
8	Glukoosi	TiO ₂ + HCl	MIBK/vesi 10:1	180	2	37	28

^a Alumiinioksidi käsitelty 0,05 M NaOH-liuoksella.

Kun metallioksideja käytetään katalyytteinä, ne voidaan syntetisoida tukimateriaalin pinnalle. Katalyyttien tukimateriaaleina on käytetty esimerkiksi grafeenia³⁷, SBA-15:ta⁵⁷ tai 1-ulotteista alumiinioksidinanokuitua⁵⁸. Aktiivisten alueiden lisääminen pienentää tukimateriaalin huokoisuutta ja täten myös pinta-alaa. Tämä näkyy Huang *et al.* tutkimuksessa, jossa syntetisoitiin titaani- ja alumiinioksidia SBA-15 pinnalle, joka on mesohuokoinen piioksidipohjainen kiinteä materiaali. Alkuperäisen SBA-15:n pinta-ala oli 791 m²/g, ja metallioksidien lisäämisen jälkeen se oli 65-309 m²/g riippuen titaanin ja alumiinin määrästä.⁵⁷ Alumiinioksidinanokuitu on hyvä tukimateriaali heterogeeniselle katalyytille, sillä katalyyttisesti aktiivisen komponentin lisääminen ei vaikuta sen pinta-alaan pienentävästi. Jiao *et al.* tutkimuksessa Nb₂O₅ lisääminen sen sijaan suurensi nanokuitujen pinta-alaa. Esimerkiksi alumiinioksidinanokuidun pinta-ala kasvoi 4,5 % kun niobiumoksidin osuus oli 1 m-%, ja 85 %, kun osuus oli 9,4 m-%.⁵⁸

Niobiumoksidia käytetään paljon katalyyttinä erilaisissa reaktioissa sen korkean happamuuden ja katalyyttisen aktiivisuuden takia.⁵⁹ Sokereiden dehydrausreaktioissa niobiumoksidi on myös kohtalaisen selektiivinen furaanituotteille. Vieira *et al.* tutkimuksessa niobiumoksidia käytettiin glukoosin konvertointiin HMF:ksi (Taulukko 9,

katalyytti 2).⁵⁶ Käytettäessä pelkästään Nb₂O₅ katalyyttinä glukoosin konversioreaktioiden selektiivisyydet olivat huonoja (<5 %), sillä sen Brønsted-happoalueiden aktiivisuus ei ollut tarpeeksi suuri. THF/vesi-kaksifaasisysteemin vesimäärän kasvattaminen paransi selektiivisyyttä hieman mutta Nb₂O₅ fosforointi tai sulfonointi ei lisännyt sen Brønsted-happamuutta tarpeeksi reaktion selektiivisyyden parantamiseksi. Kun reaktioseokseen lisättiin toiseksi katalyytiksi 0,2 M suolahappoa, reaktion selektiivisyys oli 50 % ja HMF:n saanto 46 %. Pelkkää suolahappoa käytettäessä reaktion selektiivisyys oli 31 %.

Metallioksidikatalyyttien aktiivisuutta voidaan yrittää parantaa käyttämällä katalyytissä kahden metallioksidin seosta. Muuttamalla katalyytin metallien määrien suhdetta voidaan vaikuttaa sen pinnan rakenteeseen ja happamuuteen.⁵⁷ Esimerkiksi volframioksidi sisältää runsaasti Lewis-happoalueita mutta sen Brønsted-happamuus on matala. Wiesfeld *et al.* valmistivat katalyyttejä, jotka sisälsivät volframin lisäksi joko niobiumia tai titaania eri sekoitussuhteilla (NbW_x, TiW_x).²⁹ Taulukko 10 on esitetty volframioksidin sekä sekametallioksidien sekoitussuhteet, pinta-alat ja Lewis- ja Brønsted-happamuudet. Volframioksidilla saatiin glukoosin konversionreaktiossa HMF:n saannoksi 15 %. Kun reaktioluokseen lisättiin suolahappoa, saanto nousi 55 %:iin (Taulukko 9, katalyytti 6), mikä tarkoittaa, että volframioksidin Brønsted-happamuus on liian matala katalysoimaan reaktiota selektiivisesti. Sekametallioksidgeilla HMF:n saannot olivat 55-60 %. NbW_x-katalyyteillä oli selvästi suurempi pinta-ala kuin TiW_x-katalyyteillä, kun taas TiW_x-katalyyttien pinnan Brønsted-happamuus oli suurempi, minkä takia reaktioiden saannot olivat lähes samat kaikilla katalyyteillä.

Taulukko 10. Volframioksidin sekä sekametallioksidien sekoitussuhteet, pinta-alat, sekä Lewis- ja Brønsted-happamuudet.²⁹

Katalyytti	W/Nb tai W/Ti	Pinta-ala (m ² /g)	Lewis-happamuus (mmol/g)/(μmol/m ²)	Brønsted-happamuus (mmol/g)/(μmol/m ²)
WO ₃	-	17	0,058/3,44	0,029/1,7
NbW10	10	24	0,076/3,15	0,034/1,44
NbW5	5	35	0,099/2,84	0,079/2,27
TiW10	10	5,4	0,008/1,42	0,022/4,13
TiW5	5	3,9	0,005/1,37	0,039/9,91

Hou *et al.* valmistivat glukoosin konversiota varten erilaisia alumiinioksidikatalyyttejä.²¹ Alkuperäistä alumiinioksidia (Al₂O₃-n) käsiteltiin joko 0,27 M HCl-liuoksella (Al₂O₃-a), 0,02 M tai 0,05 M NaOH-liuoksella (Al₂O₃-b-0,02 ja Al₂O₃-b-0,05) huoneenlämpötilassa 24 tunnin ajan. Katalyyteista Al₂O₃-b-0,05 antoi HMF:lle parhaan saannon glukoosin konversioreaktiossa, vaikka glukoosin konversio oli katalyyteistä selvästi matalin (noin 65 %), koska sen selektiivisyys oli korkein (Taulukko 9, katalyytti 4). Konversio oli lähes 100 % Al₂O₃-n-katalysoidussa reaktiossa, mutta selektiivisyys ainoastaan 24 %. Laimealla emäksellä käsittely vähensi katalyytin Brønsted-happoalueiden ja heikkojen Lewis-happoalueiden aktiivisuutta. Aktiivisiksi jäivät vahvat Lewis-happoalueet, jolloin Al₂O₃-b-0,05 oli vahvasti Lewis- ja heikosti Brønsted-hapan. Lewis-happoalueet jaettiin heikkoihin ja vahvuihin niiden IR-signaalien perusteella. Lewis-happoalueita oli katalyytissä noin kuusinkertaisesti Brønsted-happoalueisiin nähden. Al₂O₃-b-0,05 oli hyvin stabiili, sillä kolmen käyttökerran aikana sillä saadut HMF:n saannot eivät pienentyneet. Katalyytti regeneroitiin käyttökertojen välillä pesemällä vedellä ja etanolilla ja kalsinoimalla sitä 700 °C lämpötilassa 5 h ajan.

McNeff *et al.* käyttivät tutkimuksessaan titaanioksidia jatkuvassa glukoosin konversioreaktiossa (Taulukko 9, katalyytti 8). Reaktion saanto nousi 27 %:sta 37 %:iin, kun reaktioluokseen lisättiin 0,15 M HCl, joten titaanioksidin Brønsted-happamuus oli matala. Pelkkää happoa käytettäessä reaktion saanto oli 13 %. Reaktio tehtiin kaksifaasisysteemissä,

jonka orgaanisena faasina käytettiin metyyli-isobutyryliketonia ja vesifaasina 50 % glukoosin vesiliuosta. Orgaanisen faasin määrä oli kymmenkertainen vesifaasiin nähden. Reaktion lämpötila oli 180 °C, reaktioliuoksen virtausnopeus 4 ml/min ja kontaktiaika 2 minuuttia. HMF:a voitiin valmistaa myös selluloosasta 32 % saannolla, kun reaktion lämpötila nostettiin 260 asteeseen ja orgaanisen ja vesifaasin suhde oli 5:1. TiO_2 voitiin regeneroida kuumentamalla sitä 450 °C lämpötilassa 5 h ajan, ja regeneroitua katalyyttiä voitiin käyttää uudelleen ilman, että saanto putosi seuraaviin reaktioihin.

4. YHTEENVETO

Laboratoriokokeissa heterogeenisilla katalyyteilla on saatu biomassan konversioreaktioista HMF:ksi jopa parempia tuloksia kuin perinteisiä homogeenisia käyttämällä. Hyviä saantoja oli onnistuttu saamaan niin fruktoosin, glukoosin kuin biomassojenkin konversioreaktioissa. Heterogeenisten katalyyttien, kuten zeoliittien, Lewis- ja Brønsted-happoalueiden ansiosta myös glukoosin konversioreaktioissa voidaan saada yli 70 % saantoja HMF:lle. Heterogeenisia katalyytteja käyttämällä myös suurten hiilihydraattien, kuten selluloosan, konversioreaktiot on voitu tehdä lievemmissä olosuhteissa kuin homogeenisilla katalyyteillä.

Heterogeenisista katalyyteista hiili- ja metallioksidipohjaiset ovat edullisia ja helppoja valmistaa. Hiilipohjaisiin katalyytteihin saadaan myös helposti Brønsted-happamuutta, mutta Lewis-happoalueiden määrä on usein vähäinen, minkä takia ne sopivat huonommin glukoosin konvertointiin kuin monet muut katalyytit. Metallioksidien Lewis-happamuus on puolestaan usein korkea. Niiden Brønsted-happamuus on kuitenkin usein niin matala, että niitä käytetään toisinaan yhdessä toisen Brønsted-happaman katalyytin kanssa. Zeoliiteilla ja MOF-katalyyteilla on runsaasti sekä Lewis- että Brønsted-happoalueita, joten ne sopivat hyvin myös glukoosin konvertointiin. Molemmat ovat kuitenkin arvokkaampia katalyyttejä ja haastavampia valmistaa. Lisäksi MOF-katalyytit ovat herkkiä korkeille lämpötiloille ja monet myös vedelle.

Hyvät saannot HMF:lle, edullisten katalyyttien ja liuottimien käyttö, ja matalissa lämpötiloissa tehdyt konversioreaktiot mahdollistavat konversion kannattavuuden. Vaikka laboratoriossa konversioreaktioille on saatu hyviä saantoja, reaktioiden skaalaus teolliseen mittakaavaan on haastavaa. Haasteita tuovat muun muassa katalyyttien eristys ja kierrätys sekä reaktioissa käytetyt liuottimet. Parhaiten konversioreaktioissa toimivat liuottimet ovat toistaiseksi olleet ioniset nesteet ja DMSO. Parhaassa tapauksessa reaktiot pitäisi pystyä tekemään vesiliuoksissa pitäen reaktion selektiivisyyden samalla korkeana.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Aljammal, N. *et al.* Metal-organic frameworks as catalysts for sugar conversion into platform chemicals: State-of-the-art and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 401, 213064.
2. Wang, H. *et al.* Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2019**, 103, 227-247.
3. Agarwal, B. *et al.* Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 82, 2408-2425.
4. Yu, I. K. M. *et al.* Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource. Technology*, **2017**, 238, 716-732.
5. Lin, C. *et al.* Preparation of HMF from High Fructose Corn Syrup Using Organic Weak Acid in situ as Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2020**, 59(10), 4358-4366.
6. Rusanen, A. *et al.* Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over biomass-based activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, **2019**, 357, 94-101.
7. Kang, S. *et al.* From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 94, 340-362.
8. Saha, B. *et al.* Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. *Green chemistry*, **2013**, 16, 24-38.
9. Tan, M. *et al.* Production of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose in CrCl₂/Zeolite/BMIMCl system. *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35, 1367-1370.
10. Swift, T. D. *et al.* Kinetics of Homogeneous Bronsted Acid Catalyzed Fructose Dehydration and 5-Hydroxymethyl Furfural Rehydration: A Combined Experimental and Computational Study. *ACS Catalysis*, **2014**, 4(1), 259-267.
11. Suib, S. L. *et al.* *New and future developments in catalysis: catalytic biomass conversion*; Elsevier Ltd: Amsterdam, **2013**, 400 sivua.
12. Nishimura, Y. *et al.* Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from highly concentrated aqueous fructose solutions using activated carbon. *Carbohydrate Research*, **2019**, 486, 107826.
13. Filiciotto, L. *et al.* Reconstruction of humins formation mechanism from decomposition products: A GC-MS study based on catalytic continuous flow depolymerizations. *Molecular Catalysis*, **2019**, 479, 110564.

14. Romo, J. E. *et al.* Conversion of Sugars and Biomass to Furans Using Heterogeneous Catalysts in Biphasic Solvent Systems. *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 4819-4830.
15. Wang, H. *et al.* Graphene Oxide Catalyzed Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural with Isopropanol as Cosolvent. *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 728-732.
16. Zhao, J. *et al.* Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. *Catalysis Today*, **2016**, *264*, 123-130.
17. Xu, S. *et al.* Highly efficient Cr/ β zeolite catalyst for conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural: Characterization and performance. *Fuel Processing Technology*, **2019**, *190*, 38-46.
18. Hu, L. *et al.* Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over cellulose-derived carbonaceous catalyst in ionic liquid. *Bioresource Technology*, **2013**, *148*, 501-507.
19. Zhang, Y. *et al.* Coupled acid and base UiO-66-type MOFs supported on g-C₃N₄ as a bi-functional catalyst for one-pot production of 5-HMF from glucose. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, *305*, 110328.
20. Gallo, J. M. R. *et al.* Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2016**, *422*, 13-17.
21. Hou, Q. *et al.* Efficient catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural by aluminum oxide in ionic liquid. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2019**, *253*, 1-10.
22. Li, K. *et al.* Quasi-homogeneous carbocatalysis for one-pot selective conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using sulfonated graphene quantum dots. *Carbon*, **2018**, *136*, 224-233.
23. Daengprasert, W. *et al.* Application of sulfonated carbon-based catalyst for solvothermal conversion of cassava waste to hydroxymethylfurfural and furfural. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2011**, *50*, 7903-7910.
24. Yang, F. *et al.* Efficient Hydroxymethylfurfural Production over Phosphoric Carbon Solid Acids. *Catalysis Letters*, **2018**, *148*, 1848-1855.
25. Jin, P. *et al.* Facile synthesis of hierarchical porous catalysts for enhanced conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**, *75*, 59-69.
26. Jadhav, H. *et al.* Conversion of d-glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using zeolite in [Bmim]Cl or tetrabutylammonium chloride (TBAC)/CrCl₂. *Tetrahedron Letters*, **2012**, *53*, 983-985.

27. Kang, S. *et al.* Preparation of biomass hydrochar derived sulfonated catalysts and their catalytic effects for 5-hydroxymethylfurfural production. *RSC Advances*, **2013**, 3, 7360-7366.
28. McNeff, C. V. *et al.* Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 384, 65-69.
29. Wiesfeld, J. J. *et al.* Early Transition Metal Doped Tungstite as an Effective Catalyst for Glucose Upgrading to 5-Hydroxymethylfurfural. *Catalysis Letters*, **2018**, 148, 3093-3101.
30. Gong, J. *et al.* Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using zirconium-containing metalorganic frameworks using microwave heating. *RSC Advances*, **2018**, 8, 31618-31627.
31. Busca, G. Chapter 3 - Characterization of Real Catalytic Materials: An Overview. In *Heterogeneous Catalytic Materials*; Elsevier: Amsterdam, **2014**; 23-35.
32. Su, Y. *et al.* Catalytic dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural with a bifunctional metal-organic framework. *AIChE Journal*, **2016**, 62, 4403-4417.
33. Wataniyakul, P. *et al.* Preparation of hydrothermal carbon as catalyst support for conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, **2018**, 104, 41-47.
34. Tyagi, U. *et al.* Simultaneous pretreatment and hydrolysis of hardwood biomass species catalyzed by combination of modified activated carbon and ionic liquid in biphasic system. *Bioresource Technology*, **2019**, 289, 121675.
35. Yam, K. M. *et al.* Graphene-based heterogeneous catalysis: Role of graphene. *Catalysts*, **2020**, 10(1), 53.
36. Hu, H. *et al.* Metal-free graphene-based catalyst—Insight into the catalytic activity: A short review. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, 492, 1-9.
37. Han, H. *et al.* Efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural over WO₃/reduced graphene oxide catalysts. *RSC Advances*, **2017**, 7, 3790-3795.
38. Jiang, Z. *et al.* Conversion of Glucose to Valuable Platform Chemicals over Graphene Solid Acid Catalyst. *Chinese Journal Of Chemical Physics*, **2015**, 28, 230-234.
39. Baerlocher, C *et al.* International Zeolite Association. Structure Commission *Atlas of zeolite framework types*; Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier: Boston; Amsterdam, **2007**; 405 sivua.
40. Li, H. *et al.* Zeolite and zeotype-catalysed transformations of biofuranic compounds. *Green Chemistry*, **2016**, 18, 5701-5735.

41. Marullo, S. *et al.* Ionic Liquid Binary Mixtures, Zeolites, and Ultrasound Irradiation: A Combination to Promote Carbohydrate Conversion into 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2019**, 7, 5818-5826.
42. Rani, P. *et al.* Multi-functional metal-organic framework and metal-organic framework-zeolite nanocomposite for the synthesis of carbohydrate derived chemicals via one-pot cascade reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2019**, 557, 144-155.
43. Jia, X. *et al.* Functionalized zeolite-solvent catalytic systems for microwave-assisted dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 284, 43-52.
44. Chung, N. H. *et al.* Catalytic Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethyl Furfural Over Cu–Cr/ZSM-5 Zeolite. *Catalysis Letters*, **2020**, 150, 170-177.
45. Feng, Y. *et al.* Efficient synthesis of glucose into 5-hydroxymethylfurfural with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ modified H^+ zeolites in different solvent systems. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2019**, 96, 431-438.
46. Ginés-molina, M. J. *et al.* Selective conversion of glucose to 5- hydroxymethylfurfural by using L-type zeolites with different morphologies. *Catalysts*, **2019**, 9, 1073.
47. Hoang, P. H. *et al.* Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from rice-straw biomass using a HSO_3 ZSM-5 zeolite catalyst under assistance of sonication. *RSC Advances*, **2020**, 10, 13489-13495.
48. Qing Xu *et al.* Sn-MCM-41 as Efficient Catalyst for the Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquids. *BioResources*, **2013**, 9, 303-315.
49. Li, L. *et al.* One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using bifunctional [Sn,Al]-Beta catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, **2015**, 36, 820-828.
50. Herbst, A. *et al.* MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. *Crystal Engineering Communications*, **2017**, 19, 4092-4117.
51. Ralenti P. *et al.* Replacement of Chromium by Non-Toxic Metals in Lewis-Acid MOFs: Assessment of Stability as Glucose Conversion Catalysts. *Catalysts*, **2019**, 9(5), 437.
52. Herbst, A. *et al.* Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives. *New Journal of Chemistry*, **2016**, 40, 7958-7967.
53. Chen, J. *et al.* Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metalorganic frameworks. *Green Chemistry*, **2014**, 16, 2490-2499.

54. Hu, Z. *et al.* Direct Synthesis of Hierarchically Porous Metal-Organic Frameworks with High Stability and Strong Bronsted Acidity: The Decisive Role of Hafnium in Efficient and Selective Fructose Dehydration. *Chemistry Of Materials*, **2016**, 28, 2659-2667.
55. Yabushita, M. *et al.* Selective Metal–Organic Framework Catalysis of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Phosphate-Modified NU-1000. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56.
56. Vieira, J. L. *et al.* Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. *Catalysis Today*, **2020**, 344, 92-101.
57. Huang, B. *et al.* The Titanium–Aluminum Binary Oxide Immobilized over Long-Axis SBA-15 as Efficient and Benign Catalyst for Conversion of Sucrose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Catalysis Surveys from Asia*, **2019**, 23, 181-198.
58. Jiao, H. *et al.* Nb₂O₅-γ-Al₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. *Scientific Reports*, **2016**, 6.
59. do Prado, N. T. *et al.* Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2016**, 422, 23-34.
60. Zhong, J. *et al.* Protonated and layered transition metal oxides as solid acids for dehydration of biomass-based fructose into 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry*, **2017**, 26, 147-154.